Über Eigenschaftsänderungen bei den polymorphen Umwandlungen des Thalliums, Zinns, Zinks und Nickels.

Inauguraldissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

einer

hohen philosophischen Fakultät

der

Georg-August-Universität zu Göttingen

vorgelegt

von

Max Werner
aus Hannover.

Göttingen 1913.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Verlag von Leopold Voss in Leipzig und Hamburg
1913.

Tag der mündlichen Prüfung: 6. August 1913.

Referent: Herr Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann.

Druck von Metzger & Wittig in Leipzig.

Einleitung.

Bei den eigentlichen Metallen ist der Polymorphismus eine nicht sehr häufig auftretende Erscheinung. Die erste Beobachtung, die auf den Polymorphismus des Eisens hinwies, ist die Rekaleszenz,[1] die allerdings zur Zeit ihrer Entdeckung nicht im Sinne einer polymorphen Umwandlung gedeutet wird. Läßt man ein auf etwa 1000° erhitztes Stück Eisen abkühlen, so beobachtet man, daß seine Strahlung bei etwa 800° plötzlich zunimmt. Von Osmond[2] ist diese Erscheinung richtig gedeutet und für das Eisen sind von ihm zwei Umwandlungspunkte festgestellt worden. Eine dritte Umwandlung ist von Gontermann[3] bei 1411° gefunden worden. Das Eisen kann also in vier verschiedenen Kristallarten, α- bis 760°, β- bis 860°, γ- bis 1411° und δ- bis zum Schmelzpunkt, vorkommen. Beim Übergang von α- in β-Eisen bei 760° verliert das Eisen seine Magnetisierbarkeit. Dieselbe Erscheinung wurde für Nickel[4] festgestellt. Der betreffende Umwandlungspunkt ergab sich zu 350°. Ein zweiter Umwandlungspunkt des Nickels ist bisher nicht bekannt geworden. Da sowohl das Eisen als auch das Nickel bei ihrem ersten Umwandlungspunkt ihre magnetische Permeabilität verlieren, so war dasselbe auch vom Kobalt wahrscheinlich, und in der Tat fanden Gürtler und Tammann[5] einen Umwandlungspunkt des Kobalts bei 1150°. Die drei ferromagnetischen Metalle: Eisen, Kobalt und Nickel sind also dadurch ausgezeichnet, daß sie im Kristall-

[1] Barett, *Jahresber. f. d. Fortschritte d. Chem.* 1874. 145.

[2] Bulletin de la Société d'Encouragement; Mai 1895.

[3] *Z. anorg. Chem.* 59 (1908), 378.

[4] Gangain, *Compt. rend.* 82 (1876), 1422; s. auch Ch. Ed. Guillaume, Revue Générale des Sciences 1903, p. 705.

[5] *Z. anorg. Chem.* 42 (1904), 353.

zustande in verschiedenen Formen, die mit verschiedenen Eigenschaften begabt sind, auftreten können.

In einer anderen Gruppe des periodischen Systems, der natürlichen Gruppe des Kohlenstoffs, zu der außer Kohlenstoff noch Silicium, Titan, Zirkonium und Zinn gehören, kommen ebenfalls polymorphe Umwandlungen vor. Beim Kohlenstoff selbst schneidet die Umwandlungskurve die Dampfdruckkurve nicht, sondern die Umwandlungskurve von Diamant und Graphit liegt, worauf G. Tammann[1] hingewiesen hat, bei bisher unerreichten Drucken. Beim Silicium und Titan sind nun von Koenigsberger und Schilling[2] auf Grund diskontinuierlicher Änderungen des galvanischen Widerstandes zwei polymorphe Umwandlungen angenommen worden. Für Zinn hat Fritsche[3] eine polymorphe Form entdeckt, welche bei Temperaturen unter 0° spontan entsteht und die sogenannten Zinnpest verursacht. Die Gleichgewichtstemperatur des gewöhnlichen Zinns mit dem grauen ist von Cohen,[4] der über die Zinnpest eine große Reihe interessanter Untersuchungen veröffentlicht hat, bei 18° festgestellt. Außer Cohen hat zuerst Tammann[5] auf Grund einer diskontinuierlichen Abnahme der Ausflußgeschwindigkeit einen Umwandlungspunkt des Zinns bei 203° für $p = 500$ kg/qcm gefunden. Diesen Umwandlungspunkt hat später Degens[6] auf volumetrischem Wege bei 161° wiedergefunden. Danach unterscheiden sich die von den beiden Forschern angenommenen Umwandlungstemperaturen um 42°. Es ist aber sehr wohl möglich, daß dieselben, da sie sich auf verschiedene Drucke beziehen, derselben Umwandlungskurve angehören. Diese Vermutung trifft nach meinen Untersuchungen in der Tat zu. In der natürlichen Gruppe des Kohlenstoffes sind also bisher für den Kohlenstoff zwei verschiedene Formen, Graphit und Diamant, und für Silicium, Titan und Zinn je drei verschiedene Formen gefunden worden. Danach wären auch beim Zirkonium mehrere Formen zu erwarten.

In den anderen natürlichen Gruppen des periodischen Systems tritt der Polymorphismus nur sporadisch auf; denn nur beim Zink

---

[1] *Zeitschr. physik. Chem.* **69** (1909), 569.

[2] *Ann. d. Phys.* **32** (1910), 179.

[3] *Berl. Ber.* **2** (1869), 112. 540.

[4] *Zeitschr. phys. Chem.* **30** (1899), 601; **33** (1900) 57; **35** (1900) 588; **36** (1901), 523; **48** (1904), 243; **50** (1905), 225; **63** (1908), 625.

[5] *Drudes Ann.* **10** (1903), 647.

[6] *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 207.

und beim Thallium ist derselbe bisher gefunden worden. Für das Thallium hat zuerst LEVIN[1] auf der Abkühlungskurve einen Haltepunkt bei 225° gefunden. Diese Umwandlung ist nachher von verschiedenen Autoren wiedergefunden worden. Beim Zink hat zuerst LE CHATELIER[2] auf Grund eines Knicks in der Kurve der Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes von der Temperatur einen Umwandlungspunkt bei 330—340° angenommen. Späterhin hat dann MÖNCKEMEYER[3] auf der Abkühlungskurve des Zinks einen Haltepunkt bei 321° gefunden. Später sind dann noch mehrere Knicke auf der Widerstandstemperaturkurve gefunden, und ist ein zweiter Umwandlungspunkt bei etwa 170° angenommen.[4]

Eine Tabelle der verschiedenen Umwandlungspunkte der Metalle ist unten gegeben.

Tabelle 1.

Stoff	Umwandlungstemperatur	Versuchsmethode
Tl	225°	Abkühlungskurve
Zn	320°	galv. Widerstand
Co	1150°	magn. Permeabilität
Fe	1) 760° 2) 860° 3) 1411°	Abkühlungskurve u. magn. Permeabilität
Ni	350°	magn. Permeabilität
Si	1) 214° 2) 435°	galv. Widerstand
Ti	1) 310° 2) 590°	„ „
Sn	1) 18° 2) 161°	Volumen

Beim Thallium war ich bemüht, die Umwandlung nicht nur durch Aufnahme von Abkühlungskurven, sondern auch auf anderem Wege zu bestimmen und den Umwandlungspunkt des Thalliums zu höheren Drucken hin zu verfolgen. Beim Zinn habe ich hauptsächlich versucht, die Angaben von DEGENS und TAMMANN zu vereinigen, indem ich die Widerstandskurve und die thermoelektrischen Kräfte bestimmte und die Umwandlungstemperatur zu höheren Drucken verfolgte. Beim Zink suchte ich die Angaben über den Umwandlungspunkt bei 320° zu kontrollieren und seine Existenz auf verschiedenen Wegen sicherzustellen, was mir auch gelang. Betreffs des angeblichen Umwandlungspunktes bei 170° glaube ich behaupten zu können, daß er nicht existiert. Schließlich war die Untersuchung des Nickels besonders deshalb angezeigt, weil bei der Temperatur des Verlustes der magnetischen Permeabiliät des Nickels andere

[1] *Z. anorg. Chem.* **45** (1905), 31.
[2] *Compt. rend.* **111** (1890), 414 u. 454.
[3] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 182.
[4] C. BENEDICKS, *Metallurgie* **7** (1910), 531.

diskontinuierliche Eigenschaftsänderungen zur Zeit des Beginns meiner Arbeit nicht gefunden wurden.

Thallium.

Bei seinen Untersuchungen über Gold-Thalliumlegierungen fand Levin auf der Abkühlungskurve des reinen Thalliums einen Wärmeeffekt, der einer Umwandlung bei 225° entspricht. Diese Umwandlung ist seitdem des öfteren thermisch bestätigt. Eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren gefundenen Umwandlungstemperaturen findet sich in Tabelle 2.

Tabelle 2.

Autor	T	Untersuchtes System	Z. anorg. Chem.
Levin	225	Tl-Au	45 (1905), 31
R. S. Williams	225	Tl-Sb	50 (1906), 127
Petrenko	227	Tl-Ag	50 (1906), 133
Chikashigé	231.6	Tl-Bi	51 (1906), 328
Kurnakow u. Puschin	227	Tl-Pb	52 (1907), 430
Lewkonja	230.5	Tl-Pb	52 (1907), 452
Lewkonja	—	Tl-Co	59 (1908), 318
Dónski	224	Tl-Ca	57 (1908), 49
Voß	238	Tl-Ni	57 (1908), 185

Im folgenden ist die Änderung der Umwandlungstemperatur bei Wirkung eines hydrostatischen Druckes, die Änderung des elektrischen Widerstandes und der Verlauf der thermoelektrischen Kraft bei der Umwandlung der Thalliumformen untersucht worden.

Die Umwandlungskurve.

223 g Thallium[1] wurden zu einem Zylinder von 17 mm Durchmesser und etwa 8.5 cm Höhe zusammengeschmolzen. Dieser Zylinder wurde in einen Stahlzylinder gebracht. Der Thalliumzylinder war in dem Eisenzylinder vollkommen frei beweglich und wurde von Rhizinusöl, das als Druckübertragungsflüssigkeit diente, von allen Seiten umgeben. Der druckfeste Zylinder war durch Stahlkapillaren direkt mit einer Druckpumpe und einem Manometer verbunden. Zur Festlegung von P-T-Kurven für das Thallium wurde der Zylinder in einem Rizinusölbad bis 240° erwärmt. Zur genaueren Temperaturbestimmung tauchte in das Bad ein in ganze Grade geteiltes Thermometer, das an die Skala der Physikalischen Reichsanstalt

[1] Das von der Firma A. Thöl in Hannover bezogene Thallium hatte nach einer Analyse des Herrn Dr. Muhlert, hier, keine merklichen Beimengungen.

angeschlossen war. Für Konstanz des Bades sorgte ein Turbinenrührer, dessen Tourenzahl sich nicht erheblich änderte. Bei langsamer Erwärmung (etwa 1^0 in 3—4 Minuten) wurden die Drucke für jeden Temperaturgrad in der Nähe der Umwandlung abgelesen. In den so gewonnenen *P-T*-Kurven muß sich die Umwandlung durch diskontinuierliche Änderung des Druckes mit der Temperatur be-

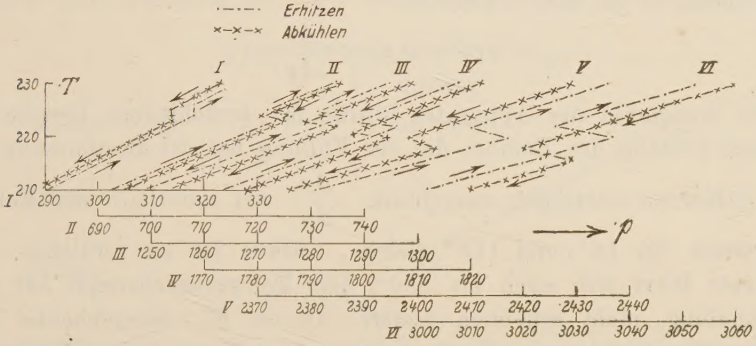


Fig. 1.

merkbar machen, falls mit der Umwandlung eine merkliche Volumveränderung verbunden ist. Die aufgenommenen *P-T*-Kurven sind in der Fig. 1 wiedergegeben, und zwar entsprechen die Punkte und liegenden Kreuze den abgelesenen Temperaturen beim Erhitzen bzw. Abkühlen.

Die aus diesen Kurven gefundenen Umwandlungstemperaturen und Δp-Werte nebst den aus letzteren berechneten Δv-Werten für ein Gramm bzw. 1 ccm sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3.

	Druck p/qcm	Mittel	T	Mittel	Δp für 223 g	Mittel	$\Delta v_{p\,T}$ für 1 g	$\Delta v_{p\,T}$ für 1 ccm
	1 Atm.		226				(− 0.000044)	(− 0.000512)
Erhitzen	318	316	226	225.5	− 4	− 4	− 0.0000408	− 0.000485
Abkühlen	314		225		− 4			
Erhitzen	722	722	225	224.5	− 6	− 6	− 0.0000492	− 0.000581
Abkühlen	721		224		− 6			
Erhitzen	1282	1281	225	224	− 8	− 8.5	− 0.0000549	− 0.000653
Abkühlen	1279		223		− 9			
Erhitzen	1798	1798	223	222	− 10	− 11	− 0.0000681	− 0.000811
Abkühlen	1798		221		− 12			
Erhitzen	2410	2404	222	221	− 14	− 14	− 0.0000788	− 0.000938
Abkühlen	2398		220		− 14			
Erhitzen	3026	3023	222	220	− 16	− 18	− 0.0000952	− 0.001133
Abkühlen	3020		218		− 20			

Die Volumenänderung für $p = 1$ kg/qcm ist extrapoliert.

Bei Kenntnis der Apparatenkonstante kann die Volumenänderung $\Delta v_{p\,T}$ aus der Druckänderung, wie sie aus den P-T-Kurven gewonnen wird, berechnet werden. Beträgt die Kolbenverschiebung Δs pro 1 kg Druckerhöhung $\frac{\Delta s}{\Delta p}$ und ist q der Querschnitt des Kolbens, so ist nach TAMMANN[1]

$$\Delta v_T = \Delta p_T \times \frac{\Delta s}{\Delta p} \times q.$$

Die Konstante des Apparates wurde für verschiedene Drucke bei einer Füllung der Bombe, die der Füllung bei der Bestimmung der P-T-Kurven entspricht, ausgeführt. $\frac{\Delta s}{\Delta p}$ war innerhalb der Fehlergrenzen für 18° und 118° gleich. Daraus ist zu schließen, daß dieser Wert sich auch bis 230°, dem Temperaturbereich der Umwandlung, nicht erheblich ändert. Dieses Δv_T unterscheidet sich aber wesentlich von der thermodynamisch wichtigen Volumenänderung bei konstantem Druck und konstanter Temperatur. Bezeichnet $\frac{d_T v''}{dp}$ die Kompressibilität der bei höherer Temperatur stabilen Thalliummodifikation, so gilt:

$$\Delta v_{p\,T} = \Delta v_T - \Delta p_T \times \frac{d_T v''}{dp}.$$

Nun läßt sich im folgenden zeigen, daß der Einfluß des Korrektionsgliedes, welches die Kompressibilität enthält, hier zu vernachlässigen ist.

Die Kompressibilität des Thalliums ist von RICHARDS[1] bestimmt. Sie beträgt für Zimmertemperatur in dem Druckintervall 100—500 Megabar $2.6 \cdot 10^{-6}$. Nimmt man die Kompressibilität der oberhalb 226° stabilen Thalliummodifikation zu $1 \cdot 10^{-5}$ an, so ist dieser Wert sicher nicht zu klein. Unter Zugrundelegung dieses Wertes für die Kompressibilität schwankt die Korrektur zwischen 0.4 und 0.9 % der Volumänderung. Da man sich in der Bestimmung von Δp_T um $\pm$ 1 kg irren kann, so liegt die Fehlergrenze für Δv_T zwischen $\pm$ 26 % bei kleineren bis $\pm$ 6 % bei höheren Drucken. Die Korrektur kann deshalb unberücksichtigt gelassen und die gefundenen Δv_T-Werte können den $\Delta v_{p\,T}$-Werten gleichgesetzt werden.

[1] Gött. Nachr. Phys.-Math. Klasse 1912.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* 13 (1907), 519.

Die aus der Tabelle 3 entnommenen Umwandlungstemperaturen und Volumenänderungen für 1 g sind in der Fig. 2 und 2a in Abhängigkeit vom Druck dargestellt worden.

Die Kreuze und Kreise bezeichnen die obere und untere Fehlergrenze; dabei ist angenommen, daß die Bestimmung von Δp mit einem Fehler von $\pm$ 1 kg/qcm behaftet ist. Die Umwandlungstemperatur sinkt demnach von 226° bei einem Druck von $p = 1$ kg/qcm

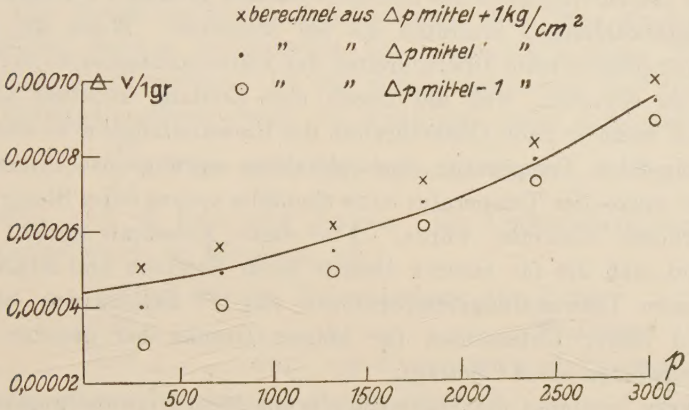


Fig. 2.

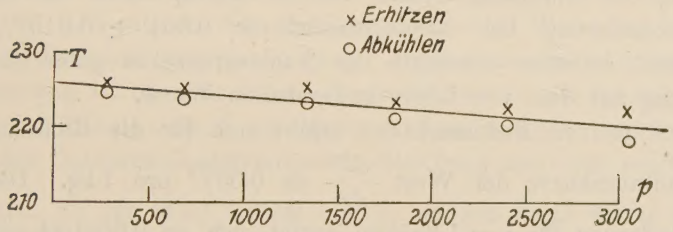


Fig. 2a.

auf etwa 220° bei dem Druck $p = 3000$ kg/qcm. Es wäre zu erwarten, daß die Umwandlungskurve ihre konkave Seite zur Druckachse kehrt. Doch bei dem geringen Einfluß, den der Druck auf die Umwandlungskurve ausübt, kann die Krümmung der Kurve auch nicht annähernd bestimmt werden.

Mit der Erniedrigung der Umwandlungstemperatur ist eine Volumenkontraktion bei der Umwandlung verbunden. Dieselbe äußert sich in den *P-T*-Kurven durch eine plötzliche, wenn auch kleine Druckabnahme bei der Temperatursteigerung.

Die Volumenänderung wächst mit dem Druck, ähnlich wie auf der ebenfalls fallenden Schmelzkurve des Eises 1. Auf der *P-T*-Kurve I der Fig. 1 bewirkt die Volumenverkleinerung ein Anhalten des Manometerzeigers; auf allen anderen *P-T*-Kurven tritt bei der Umwandlung eine diskontinuierliche Druckabnahme auf. Der Grund hierfür dürfte in folgendem zu suchen sein: Wenn das spontane Umwandlungsvermögen mit wachsendem Druck kleiner werden sollte, so würden dementsprechend bei höheren Drucken größere Überhitzungen und Unterkühlungen eintreten als bei kleineren. Wenn die Umwandlung präzise beim Überschreiten der Umwandlungskurve eintritt, so ist zu erwarten, daß der Druck eine Zeitlang konstant bleibt, während, wenn er nach Überschreiten der Umwandlungskurve eintritt, bei steigender Temperatur eine plötzliche sprungweise Abnahme und bei sinkender Temperatur eine ebenfalls sprungweise Steigerung des Druckes eintreten würde. Für diese Annahme spricht der Umstand, daß die für niedere Drucke beim Erhitzen und Abkühlen gefundenen Umwandlungstemperaturen nur 1° auseinander liegen, während dieser Unterschied für höhere Drucke bei gleicher Erwärmungsdauer bis 4° beträgt.

Levin bestimmt die Volumenänderung beim Umwandlungspunkt des Thalliums im Dilatometer bei $p = 1$ kg/qcm zu höchstens 0.039 % des Volumens. Nach meiner Extrapolation beträgt die Volumenänderung bei Atmosphärendruck 0.051 ± 0.013 % des Volumens, ist also innerhalb der Fehlergrenze in guter Übereinstimmung mit dem von Levin angegebenen Werte.

Aus meinen Bestimmungen ergibt sich für die Richtung der Umwandlungskurve der Wert $\frac{dT}{dp}$ zu 0.002° pro 1 kg. Die Volumenänderung für $p = 1$ kg/qcm ergibt sich zu 0.000044 ccm pro Gramm. Hieraus berechnet sich die Umwandlungswärme nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung zu 0.26 ± 0.07 cal/g. Die Umwandlungswärme wurde sodann noch nach der Methode von Tammann[1] aus der Schmelzwärme des Zinns = 14.05 bzw. des Thalliums = 7.2 cal, die von Robertson[2] gemessen sind, bestimmt. Sind Δz_1 und Δz_2 die aus den Abkühlungskurven entnommenen Haltezeiten beim Erstarren der Schmelze bzw. bei der Umwandlung, $\left(\frac{dt}{dz}\right)_1$ und $\left(\frac{dt}{dz}\right)_2$ der entsprechende Wärmefluß in der Nähe des

[1] *Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 218.

[2] *Proc. chem. Soc.* **18** (1903), 131.

Erstarrungs- bzw. Umwandlungspunktes und g_1 und g_2 die angewandten Mengen Substanz, so berechnet sich die Umwandlungswärme aus der bekannten Schmelzwärme R zu:

$$U = R \times \frac{\Delta z_2}{\Delta z_1} \times \frac{\left(\frac{dt}{dz}\right)_2}{\left(\frac{dt}{dz}\right)_1} \times \frac{g_1}{g_2}.$$

Die Abkühlungskurven des Thalliums und Zinns wurden unter möglichst gleichen Bedingungen bei Benutzung gleicher Volumina Substanz aufgenommen. Da die Schmelztemperatur des Zinns und die Umwandlungstemperatur des Thalliums nicht ganz gleich sind, so sind die $\frac{dt}{dz}$ Werte nicht gleichgesetzt, sondern als Korrektionsfaktoren noch in Rechnung gezogen. Die Umwandlungswärme des Thalliums wurde so berechnet zu:

0.20 cal aus der Schmelzwärme des Zinns,
0.27 „ „ „ „ „ Thalliums,
0.26 „ „ einer von Kurnakow und Puschin wiedergegebenen Abkühlungskurve des Thalliums.

Aus der Erniedrigung des Umwandlungspunktes durch Wismutzusatz berechnet Chikashige die Umwandlungswärme des Thalliums zu 0.89 cal, in der oben beschriebenen Weise zu 0.85 cal, wobei er die Schmelzwärme = 5.12 cal[1] angenommen hat. Chikashiges Bestimmung ist offenbar fehlerhaft ausgefallen, da die von mir direkt bestimmte Schmelzwärme im Mittel 0.24 cal beträgt, während sich nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung aus dem bestimmten $\frac{dT}{dp}$ und Δv der Wert 0.2 cal ergibt, so daß diese Werte also in befriedigender Übereinstimmung mit einander stehen.

Werigin, Lewkojew und Tammann[2] hatten geglaubt, aus ihren Bestimmungen über die Veränderung der Ausflußgeschwindigkeit des Thalliums mit der Temperatur auf eine Umwandlung bei 180° schließen zu dürfen. Die Ausflußgeschwindigkeit wächst aber außerordentlich schnell mit der Temperatur, so daß man ein sprungweises Ansteigen auf der Isobare der Ausflußgeschwindigkeit sehr schwer feststellen kann. Infolgedessen ist, wenn die Ausflußgeschwindigkeit bei einer Temperatur sehr schnell ansteigt, noch

[1] Heycock und Neville, *Journ. Chem. Soc.* **65** (1904), 31.
[2] *Drudes Ann.* **10** (1903), 647.

nicht mit Sicherheit auf eine Umwandlung zu schließen. Viel sicherer wird aber der Schluß auf eine Umwandlung, wenn die Ausflußgeschwindigkeit bei einer bestimmten Temperatur plötzlich abnimmt.

Die Veränderung des galvanischen Widerstandes mit der Temperatur.

Während ich mit der Untersuchung beschäftigt war, welchen Einfluß die Umwandlung auf den elektrischen Widerstand des Thalliums hat, erschien eine Arbeit von GUERTLER,[1] die denselben Gegenstand, aber bei verschiedener Herstellung des Thalliumdrahtes, behandelt. Das Ergebnis beider Untersuchungen steht qualitativ in guter Übereinstimmung zueinander.

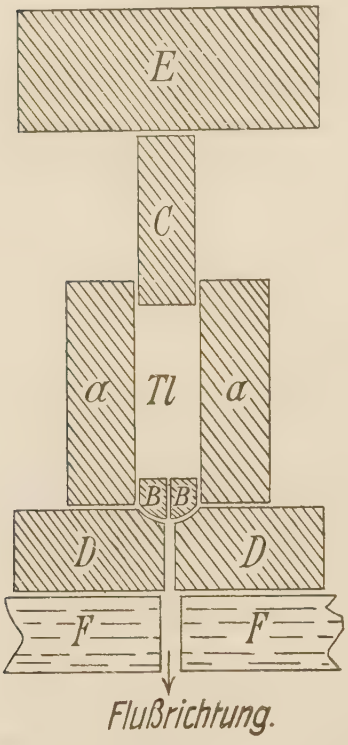


Fig. 3.

Zur Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurde das Thallium zu Drähten von etwa 2 mm Durchmesser und 1.5 m Länge gespritzt. Hierbei wurde folgendermaßen verfahren:

Zur Erzeugung des nötigen Fließdruckes diente eine hydraulische Ölpresse, deren Kolben *E* auf einen Stempel *C* drückte. Dieser Stempel spritzte das in einem Stahlklotz *A* befindliche Thallium durch eine Düse *B*, deren unten abgerundeter Teil in einer Vertiefung der Platte *D* genau eingepaßt war. Hierdurch wurde erreicht, daß der Draht durch eine entsprechende Öffnung der Platte *D* und eines Gestelles *F* frei hindurchtreten konnte. Der so gewonnene Draht wurde auf ein Hartglasrohr gewickelt, auf dem spiralförmig kleine Glaszapfen aufgeschmolzen waren, um die Berührung der einzelnen Drahtwindungen zu vermeiden. Silberdrähte, die an beiden Enden angeschmolzen waren, vermittelten die Verbindung mit der WHEATSTONEschen Brücke.

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **18** (1912), 601.

Das mit einer Bunsenflamme langsam erwärmte Ölbad wurde mit einem Turbinenrührer durchgerührt und seine Temperatur an einem Quecksilberthermometer abgelesen. Die Beobachtungen wurden so angestellt, daß, nachdem ein bestimmter Widerstand auf der Walzenbrücke eingestellt war, die Temperatur in dem Augenblicke abgelesen wurde, in welchem das Instrument durch die Nullage ging.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 4 zusammengestellt. Den wichtigsten Teil der Kurve gibt Fig. 4 wieder.

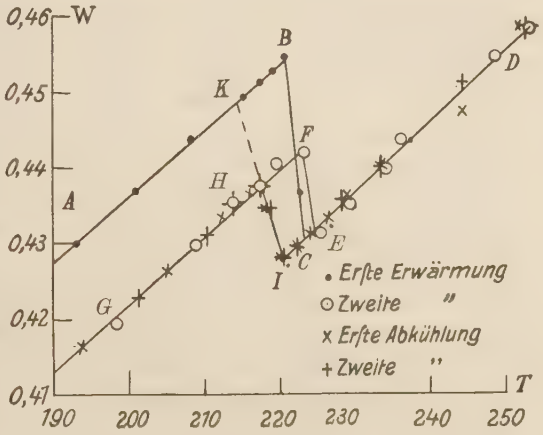


Fig. 4.

In Übereinstimmung mit der Untersuchung Guertlers ist mit der Umwandlung eine diskontinuierliche Widerstandsabnahme verbunden, in dem der Widerstand bei der Umwandlungstemperatur von *B* bis *C* sinkt. Oberhalb der Umwandlungstemperatur ändert sich der Widerstand mit der Temperatur längs der Kurve *CED*.

Von besonderem Interesse sind die Verhältnisse unterhalb der Umwandlungstemperatur. Die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur ist hier nicht eindeutig. Bei der ersten Erhitzung ist die Änderung des Widerstandes mit der Temperatur durch die Kurve *AB* wiedergegeben. Hat man die Erhitzung nur bis etwa 215—220° fortgesetzt, so erfolgt die Änderung des Widerstandes beim Erhitzen oder Abkühlen, wie aus Vorversuchen hervorging, immer wieder innerhalb der Fehlergrenzen entsprechend dieser Kurve. Hat man aber den Draht über die Umwandlungstemperatur hinaus erhitzt, so nimmt bei der Abkühlung der Widerstand infolge der Umwandlung nicht etwa, wie zu erwarten, bis *K*, sondern nur bis *H* zu und nimmt dann längs einer Kurve ab, deren oberer Teil durch das Stück *HG* wiedergegeben ist. Diese liegt in ihrem ganzen Verlauf unterhalb der Kurve *AKB*.

Diese Tatsache ist vom Standpunkt der Tammannschen Theorie[1]

[1] *Zeitschr. f. Elektrochem.* **18** (1912), 584; s. auch Credner, *Phys. Zeitschr.* **82** (1913), 457.

Tabelle 4.

1. Erhitzung				1. Abkühlung			
T	W	T	W	T	W	T	W
16.7	0.29688	182.5	0.42304	252.8	0.45836	171.3	0.39680
27.7	0.30424	192.7	0.42988	244.7	0.44744	161.0	0.38740
38.6	0.31176	200.8	0.43684	233.3	0.44032	149.3	0.37820
46.4	0.31684	208.4	0.44388	228.8	0.43684	130.9	0.36336
58.0	0.32464	215.3	0.44924	226.2	0.43332	121.3	0.35472
69.0	0.33260	217.4	0.45108	224.4	0.43160	109.7	0.34628
80.4	0.34076	219.1	0.45288	222.4	0.42988	98.9	0.33800
90.3	0.34908	220.7	0.45472	220.2	0.42816	88.4	0.32992
99.3	0.35742	222.9	0.43684	219.6	Steigen d. Galvanomtrs. beob.	76.2	0.32204
110.8	0.36336	224.3	0.42988	218.7	0.43456	65.5	0.31428
118.1	0.36924	226.7	0.43212	217.4	0.43736	53.4	0.30672
129.1	0.37820	228.7	0.43580	216 2	0.43684	44.0	0.29932
141.3	0.38740	233.0	0.44032	212.3	0.43332	35.0	9.29204
148.9	0.39364	237.7	0.44388	205.2	0.42644	24.8	0.28436
160.8	0.40320	249.3	0.45472	193.3	0.41632	15.8	0.28076
171.4	0.41300	252.5	0.45836	182.2	0.40644		

2. Erhitzung				2. Abkühlung			
T	W	T	W	T	W	T	W
15.8	0.28076	175.1	0.40000	253.3	0.45836	167.4	0 39364
29.6	0.28728	185.8	0.40972	244.8	0.45144	156.3	0 38432
38.7	0.29444	198.2	0.41986	233.5	0.44032	143.1	0.37220
47.0	0.30176	209.0	0.42988	228.3	0.43508	128.1	0.36044
57.8	0.30924	214.0	0.43508	222.2	0.42988	117.0	0.35188
68.4	0.31684	277.6	0.43736	220 5	0.42816	106.8	0.34348
80.3	0.32464	219.8	0.44032	220.0	Steigen d. Galvanomtrs. beob.	96.6	0.33528
91.5	0.33260	223.4	0.44202	219.0	0.43456	84.3	0.32728
102.2	0 34076	225.1	0.43160	217.6	0.43736	73.2	0 31944
113.4	0.34908	228.8	0.43508	214.2	0.43508	63.0	0.31176
124.6	0.35756	234.2	0.44032	210.7	0.43160	50.7	0.30424
139.4	0.36924	236.4	0.44388	201.4	0.42304	40.7	0.29688
153.2	0.38124	249.0	0.45472	188 6	0.41300	23.1	0.28424
164.3	0.39052	253.3	0.45836	177.5	0.40320	16.2	0.28076

der Widerstandsänderung beim Drahtziehen, nach der der Widerstand einer von zwei Gleitflächen begrenzten Metallamelle parallel zu seinen Gleitflächen größer ist als senkrecht zu ihnen, leicht verständlich.

Der gespritzte „harte“ Draht,[1] der eine Unmenge Gleitflächen

[1] Die Bezeichnung „hart“ wird hier für einen Thalliumdraht gebraucht, der noch nicht über die Umwandlungstemperatur hinaus erhitzt ist, während ein „weicher“ Draht mindestens einmal sich auf Temperaturen befunden hat, die über der Umwandlungstemperatur liegen. Es entspricht dieses insofern der beim Kupfer gebräuchlichen Bezeichnung, als ein „harter“ Kupferdraht deformiert ist, während der Ausdruck „weich“ auf einen Draht angewandt wird, dessen Kristallanordnung durch Erhitzen regeneriert ist.

enthält, hat infolge der Orientierung der Lamellen einen um 7.5 bis 8% höheren Widerstand als der „weiche“ Draht. Infolge einer weitgehenden Strukturänderung bei der Umwandlung entstehen aus den Lamellen des gespritzten Drahtes nicht orientierte körnerartige Kristallite. Diese „Rekristallisation“ macht sich auch in anderen Eigenschaften des Drahtes bemerkbar. Frisch gespritzter „harter“ Draht fühlt sich, wenn man mit dem Finger über seine Oberfläche fährt, rauh an, wie etwa der Rand eines sehr feingezähnten Blattes. Über seine Umwandlungstemperatur erhitzter „weicher“ Draht dagegen ist, abgesehen von kleinen Verdickungen, vollkommen glatt, indem sich die Spitzen der nach außen ragenden Lamellen infolge der Rekristallisation abgerundet haben. Für diese Auffassung dürfte auch noch die Tatsache sprechen, daß „weicher“ Draht leichter reißt als „harter“. Da sich aus den Lamellen körnige Kristallite gebildet haben, ist der Draht brüchiger geworden, was bei der groben Rekristallisation allgemein stattfindet. Außerdem ist zu bemerken, daß der gespritzte „harte“ Draht besser federt als der über die Umwandlungstemperatur erhitzte „weiche“ Draht.

Der Widerstand des „weichen“ Drahtes bewegt sich oberhalb der Umwandlungstemperatur beim Erhitzen und Abkühlen innerhalb der Fehlergrenze immer auf derselben Kurve. Überschreitet man aber bei sinkender Temperatur den Umwandlungspunkt, so kann der Widerstand des „weichen“ Drahtes nicht wieder den früheren verhältnismäßig hohen Widerstandswert des „harten“ Drahtes annehmen. Oberhalb der Umwandlungstemperatur muß sich jetzt beim Erhitzen und Abkühlen der Widerstand längs einer Kurve ändern, die in ihrem ganzen Verlauf unterhalb der Widerstandskurve des „harten“ Drahtes liegt.

Da die Widerstandsabnahme eines bearbeiteten „harten“ Thalliumdrahtes plötzlich bei der Temperatur der Umwandlung eintritt, während im Gegensatz hierzu bei anderen Metallen die durch eine dauernde Deformation hervorgerufene Widerstandszunahme nur allmählich und in einem gewissen Temperaturintervall zurückgeht, so ist anzunehmen, daß das Temperaturintervall, in dem die Umorientierung der Kristallite vor sich geht, beim α-Thallium oberhalb seiner Umwandlungstemperatur liegen würde.

Es unterliegt wohl kaum einem Zweifel, daß die dauernde Widerstandsänderung des „weich“ gewordenen Drahtes hauptsächlich auf eine Umorientierung der Kristallamellen zurückzuführen ist. Direkt mikroskopisch konnte dieser Vorgang allerdings nicht be-

obachtet werden, da es mit besonderen Schwierigkeiten verbunden ist, Drahtschliffe aus einem so weichen und leicht oxydierenden Metalle herzustellen, die befriedigende und deutliche Strukturbilder ergeben.

Nach dieser Auffassung ist zu erwarten, daß der Widerstand gegossener Thalliumstäbe oder sonst aus der Schmelze kristallisierter, also nicht deformierter Zylinder sich bei steigender und fallender Temperatur immer auf derselben Kurve ändert. Nach Guertlers Angaben ist es wahrscheinlich, daß er den Widerstand des Thalliums an solchen direkt aus der Schmelze gewonnenen Zylindern gemessen hat, da er nichts gefunden hat, was den oben beschriebenen Verhältnissen entsprechen würde.

Die bei der Temperatursteigerung eintretende Bildung von Thalliumkristalliten kleineren Volumens kann natürlich zur Rißbildung führen. Doch würde durch diese nur der Widerstand oberhalb 226° vergrößert werden. Bei der Umwandlung während der Abkühlung würden sich jene Risse aller Wahrscheinlichkeit nach wieder schließen.

Bei der Bestimmung des elektrischen Widerstandes wurde weniger Wert auf absolute Messungen gelegt, als vielmehr darauf, wie sich die Umwandlung in der Widerstandskurve bemerkbar macht. Dementsprechend können die aus der Kurve berechneten Temperaturkoeffizienten auch keine Absolutwerte darstellen. Bei Berücksichtigung der Zuleitung erhält man für den nach der Formel $w_t = w_o (1 + \alpha t)$ berechneten α-Koeffizienten den Wert 0.0046, während Dewar und Flemming den Wert 0.00398 für den Bereich 0—100° und Vicentini und Omodei den Wert 0.004108 ($\beta = 0.000003016$) für den Bereich 0—302° angeben. Letzterer Wert kann jedenfalls für das Temperaturintervall 0—226° keine Gültigkeit besitzen, da den Autoren die diskontinuierliche Änderung des Widerstandes bei 226° entgangen ist.

Berechnet man die Temperaturkoeffizienten ohne Berücksichtigung der Zuleitung, so erhält man für α die Werte 0.0023 für das Intervall 0—226° und 0.00265 für das Intervall 226 bis 202°; also nicht nur die diskontinuierliche Änderung des Widerstandes zeigt, daß eine Umwandlung eintritt, auch in der Richtung sind die für die beiden Modifikationen geltenden Widerstandskurven voneinander verschieden. (Die Temperaturkoeffizienten der „harten“ und „weichen“ Drähte unterscheiden sich nur um 2.2%, sind also innerhalb der Fehlergrenzen dieselben, während

Credner Unterschiede fand, die zwischen 12.4 % für Gold und 23.4 % für Silber schwanken.)

Die Temperaturabhängigkeit für thermoelektrische Kräfte, bei denen ein Draht eine polymorphe Umwandlung besitzt.

Wir denken uns einen thermoelektrischen Kreis, in dem der eine Draht $a\,b$ keinen Umwandlungspunkt besitzt, während der Draht $b\,d$ bei der Temperatur T_u sich umwandelt. Befindet sich die Lötstelle b der beiden Drähte auf einer Temperatur $T > T_u$, so muß der Draht $b\,d$ an irgendeiner Stelle c sich auf der Temperatur T_u befinden, bei der die beiden Modifikationen des Metalles miteinander im Gleichgewicht sind. Dann wird sich die thermoelektrische Kraft als Summe zweier einzelthermoelektrischen Kräfte darstellen lassen, indem:

$$E = \underset{(T > Tu)}{E \text{ bei } b} + \underset{(T = Tu)}{E \text{ bei } c} \text{ ist.}$$

Nun läßt sich aber zeigen, daß die thermoelektrische Kraft an der Berührungsstelle c der beiden Modifikationen 0 sein muß.

Da die beiden Modifikationen bei der Umwandlungstemperatur T_u miteinander im Gleichgewicht sind, so muß auch ihr Elektronendruck derselbe sein. An dieser Stelle kann also keine Potentialdifferenz bestehen, so daß die thermoelektrische Kraft hier Null ist. Damit ist aber der anscheinend komplizierte Aufbau des Elementes wesentlich vereinfacht, indem wir allein die thermoelektrische Kraft der Modifikation II des Drahtes $b\,d$ gegen den umwandlungsfreien Draht messen.

Ist, wie allgemein angenommen wird, der thermoelektrische Prozeß reversibel, so kann eine diskontinuierliche Änderung der thermoelektrischen Kraft bei der Umwandlung nicht eintreten. Würde eine plötzliche Zu- oder Abnahme der thermoelektrischen Kraft mit der Umwandlung verbunden sein, so wären wir imstande, durch abwechselnde unendlich kleine Erhöhung bzw. Erniedrigung der Temperatur eine endliche Arbeitsgröße ΔE zu gewinnen. Dieses steht aber im Widerspruch mit dem zweiten Wärmesatz.[1]

Dagegen wird die Temperaturabhängigkeit der für die beiden Modifikationen geltenden Elektronendrucke im allgemeinen voneinander verschieden sein. Es wird demnach bei der Umwandlungs-

[1] Siehe auch Bädecker, Die elektrischen Erscheinungen in metallischen Leitern. Die Wissenschaft, Heft 35, S. 93.

temperatur in der thermoelektrischen Kurve ein Knick auftreten. Dieser Knick wird immer dann deutlich hervortreten, falls die Temperaturabhängigkeit des Elektronendruckes der beiden Modifikationen wesentlich voneinander verschieden ist. Ist dagegen dieser Unterschied nicht erheblich, so wird die Wahl des zweiten Metalls auf die Größe der Richtungsänderung in der thermoelektrischen Kurve von besonders großem Einfluß sein. In diesem Falle kann die Umwandlung in der thermoelektrischen Kurve sich nur dann deutlich

Tabelle 5.

Cu—Fe-Thermoelement.

T	E in Millivolt	T	E in Millivolt	T	E in Millivolt
15.5	0	350	10.3	686	−13.3
35.0	2.5	370	9.3	707	−14.8
55	3.9	392	8.0	731	−16.5
74	6.0	412	6.8	748	−17.7
95	8.2	433	5.3	769	−18.9
124	9.6	455	3.8	790	−20.0
154	11.0	476	2.3	810	−21.1
173	11.7	497	0.9	842	−22.7
193	12.3	519	−0.3	872	−24.8
213	12.7	540	−2.2	882	−25.4
232	12.9	561	−3.8	912	−27.3
252	13.0	582	−5.6	943	−31.0
271	12.8	603	−7.2	973	−35.1
290	12.4	624	−8.8	1004	−39.3
310	11.9	645	−10.3	1034	−42.8
330	11.2	665	−11.9		

Tabelle 6.

Konstan-Fe-Thermoelement.

T	E in Millivolt	T	E in Millivolt	T	E in Millivolt
900 Ohm Vorschaltwiderstand		467	71.0	759	121.2
178	25.9	489	73.5	780	125.2
213	29.6	510	77.9	801	129.0
232	33.5	531	81.3	821	132.8
262	38.6	552	84.4	842	136.7
281	41.9	573	88.2	862	140.5
302	45.0	594	91.4	893	145.8
322	48.1	615	95.2	913	149.7
341	51.7	636	98.7	934	153.5
362	55.0	656	102.2	954	156.7
383	58.2	677	105.9	974	160.6
403	61.3	697	109.7	995	164.3
425	64.3	718	113.4	1015	168.2
445	68.1	739	117.4	1035	171.6

bemerkbar machen, falls der Elektronendruck des zweiten Metalls nicht zu groß ist, so daß er den auf das polymorphe Metall fallenden Anteil des thermoelektrischen Effektes nicht allzusehr überdecken kann. So ist z. B. zu erwarten, daß bei der Kombination Eisen-Konstantan die Umwandlungen des Eisens wenig oder gar keinen Einfluß auf den Verlauf der thermoelektrischen Kurve haben können, da bei 700° die thermoelektrische Kraft des Konstantans gegen Blei etwa das Zehnfache der thermoelektrischen Kraft des Eisens gegen Blei beträgt, also den Hauptanteil an der thermoelektrischen Kraft des Elementes besitzt. Bei der Kombination Eisen-Kupfer dagegen, bei der die thermoelektrischen Kräfte der beiden Komponenten gegen Blei bei 700° beinahe dieselben sind, werden sich die Umwandlungen des Eisens in der thermoelektrischen Kurve deutlich bemerkbar machen. Tatsächlich besitzt die thermoelektrische Kurve des Eisen-Kupferelements zwei auffallend deutliche Knicke bei etwa

760 und 910°, während in der thermoelektrischen Kurve des Eisenkonstantanelements nur ein sehr schwacher Knick bei etwa 760° auftritt, und kein Anhaltspunkt für eine Eisenumwandlung bei 910° gegeben ist (Tab. 5 u. 6 u. Fig. 5 u. 6).[1]

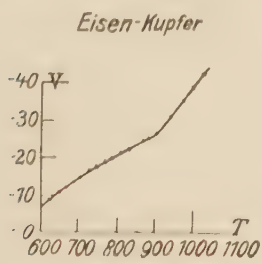


Fig. 5.

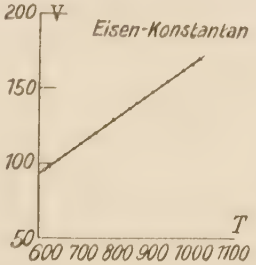


Fig. 6.

Die thermoelektrische Kraft des Kupfer-Thalliumthermoelements.

Die einzige Messung, die in der Literatur angegeben ist, stammt von Steele.[2] Seine Untersuchungen erstrecken sich aber nur bis 200°, so daß aus ihnen über die Änderung der thermoelektrischen Kraft infolge der Umwandlung Schlüsse nicht gezogen werden können.

Der Thalliumdraht wurde an Kupferdraht angeschmolzen. Die Lötstelle wurde an der Kugel eines Quecksilberthermometers festgebunden, das zur Bestimmung der Temperatur des Ölbades diente. Die beiden Enden der Drähte wurden in der allgemein gebräuchlichen Weise durch ein Wasserbad auf konstanter Temperatur erhalten. Als Meßinstrument diente ein Drehspulen-Spiegelgalvanometer; die Temperaturablesung erfolgte für je 1 mm Ausschlag des Instrumentes. Die Resultate sind in der Tabelle 7 und Fig. 7 zusammengestellt.

Die Kurve weist bei 225° einen Knick auf. Um die beiden Kurvenstücke durch Formeln wiederzugeben, die einen Vergleich der Koeffizienten der beiden Modifikationen in der Gleichung $E = \alpha(t - t_0) + \beta(t^2 - t_0^2)$ am besten ermöglichen, verlegt man am vorteil-

[1] Die eine Umwandlung des Eisens wurde durch Abkühlungskurven bei 909° gefunden, während die zweite Umwandlung, die bei etwa 750° eintritt, thermoanalytisch nicht nachgewiesen werden konnte. Siehe hierzu Benedicks, *Journ. Iron and Steel Institute* **1912**, No. 2, p. 242, der annimmt, daß das β-Eisen eine Lösung der γ- in der α-Modifikation ist.

[2] *Phil. Mag.* [5] **1894**, 218.

haftesten den Ordinatenanfangspunkt in den Knickpunkt der Figur, so daß $t_0 = 225^0$ und $E_0 = 24$, dem Ausschlag des Galvanometers bei der Umwandlungstemperatur, zu setzen ist. Die beiden Gleichungen,

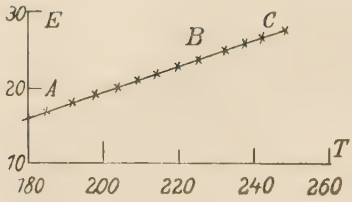


Fig. 7.

Tabelle 7.

T	E in mm	T	E in mm
17	0	174	15
39	1	179	16
48	2	185	17
65	3	192	18
80	4	198	19
91	5	204	20
101	6	209	21
110	7	214	22
120	8	220	23
128	9	225	24
136	10	233	25
145	11	238	26
153	12	242	27
160	13	249	28
167	14		

die den Verlauf der beiden Kurvenstücke mit genügender Genauigkeit wiedergeben, lauten dann:

I. $0—225^0$:

$$E - 24 = (t - 225)\ 0.016119 + (t^2 - 215^2)\ 0.00039768$$

II. $225—249^0$:

$$E - 24 = (t - 225)\ (-\ 1.0677) + (t^2 - 225^2)\ 0.0026042.$$[1]

Zinn.

Kalischer[2] fand, daß die bei 200^0 beobachtete Struktur gewalzten Zinns eine andere war als bei Zimmertemperatur. Trechmann[3] und v. Foullon[4] wiesen nach, daß die Kristallform dieser zweiten Modifikation, die sie aus der Schmelze erhielten, rhombisch sei. Werigin, Lewkojeff und Tammann[5] fanden einen Umwandlungspunkt des Zinns für $p = 500$ kg bei 203^0 nach einer Methode,

[1] Da nur den thermoelektrischen Kräften annähernd proportionale Größen gemessen sind, so sind (auch bei allen anderen Thermoelementen (s. u.)) beide Seiten der Gleichungen noch mit einem Proportionalitätsfaktor zu versehen, um den tatsächlichen Verhältnissen Genüge zu leisten.

[2] *Ber. deutsch. chem. Ges.* **1882**, 703.

[3] The mineral Mag. and Journ. of the minier. Soc. **3** (1880), 186.

[4] Verh. d. K. K. Geolog. Reichsanst. 1884, S. 367 und Jahrb. d. K. K. Geolog. Reichsanst. 1884, S. 367.

[5] l. c.

die sonst zur Bestimmung von Umwandlungspunkten noch nicht angewandt ist, nämlich durch Bestimmung der Abhängigkeit der Ausflußgeschwindigkeit von der Temperatur. Aus ihren Werten ergibt sich die in der Fig. 8 wiedergegebene Kurve, die bei 203° eine sehr deutliche Diskontinuität zeigt, und zwar nimmt die Ausflußgeschwindigkeit bei dieser Temperatur plötzlich ab. Die Einschränkung, die beim Thallium für die Brauchbarkeit der Ausflußgeschwindigkeitsisobaren zur Bestimmung von Umwandlungspunkten gemacht wurde, kann hier nicht mehr zutreffen, da, im Gegensatz zum Thallium, dessen Ausflußgeschwindigkeit mit der Temperatur stark zunimmt, beim Zinn zwischen 203.3 und 204.3° eine diskontinuierliche Abnahme der Ausflußgeschwindigkeit eintritt. Die diskontinuierliche Änderung der Ausflußgeschwindigkeit tritt bei mehreren Versuchen bei genau derselben Temperatur ein, so daß kein Zweifel bestehen kann, daß Werigin, Lewkojeff und Tammann einen Punkt einer Umwandlungskurve festgelegt haben.

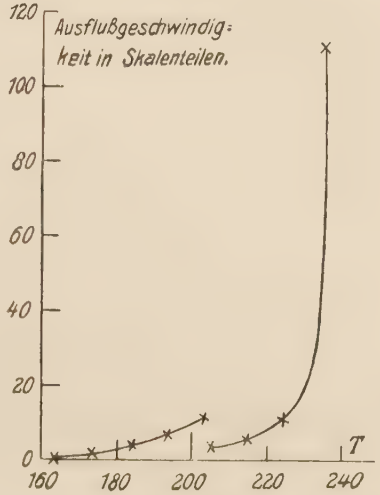


Fig. 8.

Nachdem Cohen und Goldschmidt[1] vergeblich versucht hatten, diesen Umwandlungspunkt dilatometrisch nachzuweisen, gelang es Degens[2] durch Dilatometerversuche, die Temperatur der Umwandlung bei $p = 1$ kg/qcm zu 161° zu bestimmen. Aus seinen Angaben kann leider kein Schluß auf die Größe der Volumenänderung, die mit der Umwandlung verbunden ist, gezogen werden.

Bei seinen Versuchen überzeugte sich Degens, daß die Umwandlung häufig ausblieb. Wahrscheinlich läßt sich die eine Modifikation stark unterkühlen, die andere stark überhitzen. Ich wollte in der schon beim Thallium beschriebenen Weise den Verlauf der Umwandlungskurve durch *P-T*-Kurven bestimmen, hatte aber dieselben Schwierigkeiten wie Degens, indem infolge des eigentüm-

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **50** (1905), 235.
[2] *Z. anorg. Chem.* **63** (1909), 207.

lichen Verhaltens des Zinns die Umwandlung meistens ausblieb. Nur ein einziges Mal trat eine diskontinuierliche Druckzunahme beim Erhitzen und eine diskontinuierliche Druckabnahme beim Abkühlen von 8 kg/qcm bei $t = 168^0$ und $p = 100$ kg/qcm auf. Dagegen wurde die Umwandlung auf drei weiteren P-T-Kurven bei $p = 500$ kg/qcm, 250 kg/qcm und bei einer Wiederholung des Versuches bei $p = 100$ kg/qcm nicht wiedergefunden. Die beiden P-T-Kurven, auf denen die diskontinuierliche Druckänderung zu sehen ist, gibt Fig. 9 wieder.

Legt man durch die von Degens und mir gefundenen Umwandlungspunkte eine Gerade, so zeigt sich, daß der von Werigin, Lewkojeff und Tammann bei

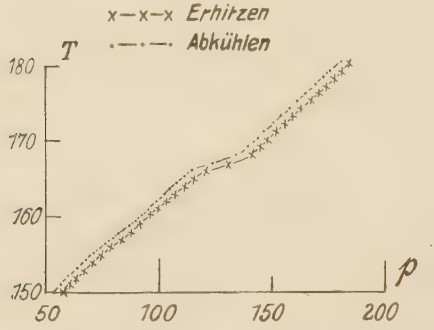


Fig. 9.

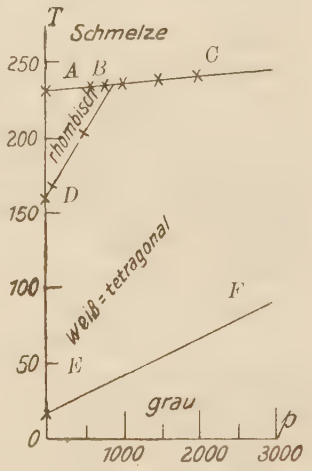


Fig. 10.

$p = 500$ kg/qcm und $t = 203^0$ gefundene Umwandlungspunkt auf dieser Geraden liegt. Damit ist erwiesen, daß die von diesen gefundene Umwandlung mit der von Degens bestimmten identisch ist, und daß der Temperaturunterschied eine Folge des verschiedenen Druckes ist.

Dieses haben Cohen und Degens merkwürdigerweise ganz außer acht gelassen; sie konnten deshalb die von Degens gefundene Umwandlungstemperatur mit der durch die Ausflußgeschwindigkeit bestimmten nicht vergleichen. Dementsprechend mußte ihr Suchen nach einer Umwandlung zwischen 170° und 200° für $p = 1$ kg/qcm ohne Erfolg bleiben.

Die Umwandlungskurve trifft bei einem Druck von etwa 920 kg/qcm die von Johnston und Adams[1] und Tammann[2] festgelegte Schmelz-

[1] *Z. anorg. Chem.* **72** (1911), 26.

[2] *Z. anorg. Chem.* **46** (1904), 54. In der Figur sind nur die von Johnston und Adams bestimmten Temperaturen eingetragen, die etwas höher als die von Tammann bestimmten Temperaturen sind.

kurve. Beide geben an, daß die Schmelzkurve als Funktion der Temperatur innerhalb der Fehlergrenzen durch eine Gerade dargestellt wird. Es wäre zu erwarten, daß beim Schnittpunkt der Schmelzkurve mit der Umwandlungskurve, also bei etwa 920 kg/qcm, erstere einen Knick aufweisen würde. Es läßt sich, wie im folgenden gezeigt ist, zeigen, daß die Richtung der Schmelzkurve sich in diesem Punkte nicht wesentlich ändern kann.

Die durch die Umwandlung hervorgerufene Volumenänderung beträgt etwa $0{,}00017 \pm 0{,}00002$ ccm/g. Aus dieser und aus dem zu 0,036 bestimmten $\frac{dT}{dp}$ der Umwandlungskurve berechnet sich die Umwandlungswärme zu etwa $0{,}02 \pm 0{,}002$ cal/g. Dieselbe ist demnach, wie zu erwarten, sehr klein, da die Umwandlungskurve nahezu mit dem Druck ansteigt. Ändern sich die Volumenänderungen bei der Umwandlung und beim Schmelzen und die Schmelzwärme und Umwandlungswärme nicht erheblich mit dem Druck, so lassen sich mit Hilfe obiger Werte die Volumenänderung beim Schmelzen und die Schmelzwärme des weißen tetragonalen Zinns angenähert berechnen.

Die Volumenänderung beim Schmelzen des rhombischen Zinns berechnet sich aus dem von Jaeger und Adams zu 0,00328 bestimmten $\frac{dT}{dp}$ und der von Kohnstamm zu 14,05 cal bestimmten Schmelzwärme in guter Übereinstimmung mit Vincentini und Omodei zu 0,00301 l/g. Demnach beträgt die Volumenänderung beim Schmelzen des tetragonalen Zinns

$$\begin{aligned} \Delta V \text{ tetragonal} &= \Delta V \text{ rhombisch} + \Delta V \text{ rhombisch} \\ \text{Schmelze} &\quad \text{Schmelze} \quad \text{tetragonal} \\ &= 0{,}00391 + 0{,}00017\,(\pm 0{,}00002) \\ &= 0{,}00408 \pm 0{,}00002 \text{ ccm/g} \end{aligned}$$

Die Schmelzwärme des tetragonalen Zinns beträgt entsprechend

$$\begin{aligned} k_p \text{ tetragonal} &= k_p \text{ rhombisch} - k_p \text{ rhombisch} \\ \text{Schmelze} &\quad \text{Schmelze} \quad \text{tetragonal} \\ &= 14{,}05 - 0{,}02\,(\pm 0{,}002) \\ &= 14{,}03 \pm 0{,}002 \text{ cal/g} \end{aligned}$$

Daraus ergibt sich für die Schmelzkurve des tetragonalen Zinns $\frac{dT}{dp}$ zu $0{,}00343 \pm 0{,}00003$, während Jaeger und Adams den Wert 0,00328 für die ganze Kurve angeben. Der kleine Unterschied

dürfte daher rühren, daß die Kompressibilität der beiden Phasen nicht berücksichtigt wurde, so daß die angenommene Volumenänderung beim Schmelzen bei höheren Drucken etwas kleiner sein dürfte als angenommen ist.

Berücksichtigt man diesen Unterschied in den $\frac{dT}{dp}$-Werten der beiden Modifikationen, so würde die Erhöhung des Schmelzpunktes bei $p = 3000$ kg/qcm 10.14° betragen, während nach dem von Johnston und Adams für die ganze Kurve bestimmten $\frac{dT}{dp}$-Werte die Erhöhung 9.840° betragen würde. Daraus geht hervor, daß die Richtungsänderung der Schmelzkurve bei $p = 920$ kg/qcm tatsächlich nicht groß sein kann.

Faßt man unsere Kenntnis über die Umwandlungen des Zinns zusammen, so erhält man das obige Zustandsdiagramm (s. Fig. 10).

Oberhalb der Geraden ABC ist nur die Schmelze stabil, das Dreieck ABD stellt das Feld des rhombischen Zinns dar. Das Feld des tetragonalen weißen Zinns ist nach unten durch die Umwandlungskurve tetragonal grau (EF) begrenzt. Der Verlauf derselben ist experimentell noch nicht bestimmt. Ihre Richtung berechnet sich aus der von Cohen[1] zu 0.16 ccm/g bestimmten Volumenänderung und der von Meyer[2] aus der elektromotorischen Kraft des Elementes Sn grau — $SnCl_2$ — Sn tetragonal zu 9.55 cal/g berechneten Umwandlungswärme zu 0.0236° pro 1 kg/qcm Druckerhöhung. Bei der Zeichnung dieser Kurve ist ebenfalls angenommen, daß sie nicht erheblich von einer Geraden abweicht.

Degens hat die Umwandlung auch thermoanalytisch nachweisen wollen. Doch ist ihm dieses auch bei Verwendung größerer Mengen Zinns nicht gelungen. Ich habe deshalb versucht, nach der Methode von Roberts-Austen die Umwandlungstemperatur thermisch zu bestimmen. Die beiden Lötstellen befanden sich in etwa 30 g Zinn bzw. in einem Kupferregulus. Die Erwärmung geschah mittels eines gut durchgerührten Ölbades, dessen Temperatur an einem Quecksilberthermometer abgelesen wurde. Die freiwerdende Schmelzwärme des Zinns bewirkte einen Ausschlag des Galvanometers von 9 cm. Der Ausschlag ist um so deutlicher, als er infolge von auftretenden Unterkühlungen momentan einsetzte (Fig. 11).

[1] *Zeitschr. phys. Chem.* **33** (1900), 60.

[2] Verhandlg. d. Ges. dtsch. Naturf. u. Ärzte Meran, 1905, III, S. 94.

Dagegen ist kein Anhaltspunkt für eine Umwandlung bei 161° gegeben. Eine Überschlagsrechnung zeigt, daß ein durch die freiwerdende Umwandlungswärme hervorgerufener Ausschlag so klein ist, daß er nicht beobachtet werden konnte. Derselbe würde etwa 0.13 mm betragen. Der zu erwartende Ausschlag liegt demnach

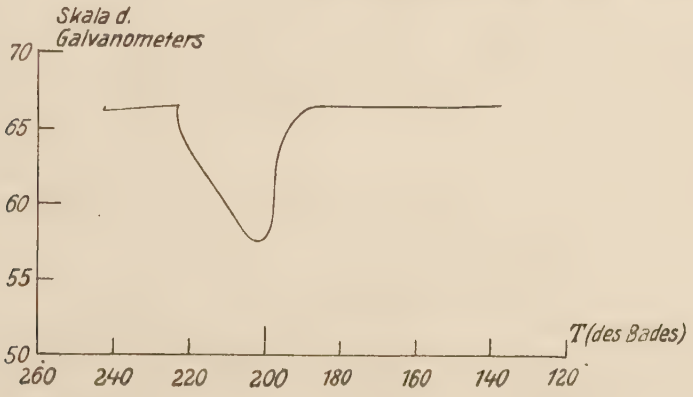


Fig. 11.

unterhalb der Grenze der Ablesungsmöglichkeit. Wollte man die Umwandlung mit dieser Methode nachweisen, so wäre erforderlich, die Temperatur der beiden Lötstellen noch besser, als geschehen, auszugleichen und ein etwa 20—50 mal empfindlicheres Galvanometer mit sehr kleinem innerem Widerstand zu verwenden.

Die Anderung des elektrischen Widerstandes mit der Temperatur.

Durch das freundliche Entgegenkommen der Firma Gebr. Ruhstrat, hier, war es mir möglich, das Zinn zu dünnen Stanniolbändern von etwa 1 mm Dicke zu walzen. Aus diesen Bändern wurden Streifen von etwa 1 m Länge und 3 mm Breite herausgeschnitten und auf ein Glasrohr gewickelt. Die Enden des Bandes führten, da es nicht möglich war, Silberdrähte anzuschmelzen, aus dem Bade heraus und vermittelten die Verbindung mit der Brücke. Die Anordnung des Bades war mit der beim Thallium beschriebenen identisch. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 8 und Fig. 12 zusammengestellt.

Die Widerstandsänderungen der Modifikation I und II mit der Temperatur sind angenähert durch zwei Gerade wiedergegeben, die sich bei etwa 161° schneiden. Es ist deshalb nicht möglich, den ganzen Verlauf der Widerstandskurven durch eine einzige Formel

Tabelle 8.

T	W	T	W
45.3	0.16616	155.3	0.23384
59.1	0.17398	161.0	0.23792
74.6	0.18366	165.6	0.24120
91.5	0.19448	170.9	0.24444
107.8	0.20404	180.0	0.25046
119.2	0.21118	190.0	0.25766
131.1	0.21860	198.4	0.26448
145.1	0.22736	209.6	0.27170
149	0.22954	220.4	0.28158

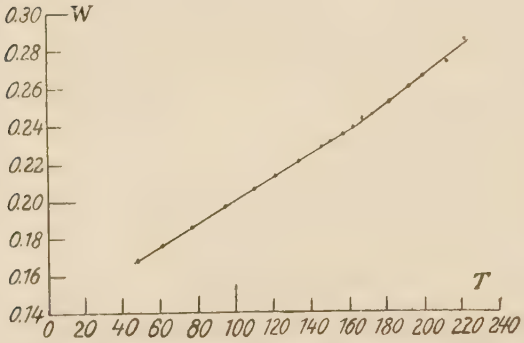


Fig. 12.

wiederzugeben. Nimmt man an, daß sich das rhombische Zinn bis zur Zimmertemperatur unterkühlen läßt, so erhalten wir folgende zwei Formeln:

1. Für die Modifikation I weiß, tetragonal

$$w_t = 1.5\ (1 + 0.0041\ (t - 20)).$$

2. Für die Modifikation II rhombisch

$$w_t = 1.38\ (1 + 0.0050\ (t - 20)).$$

Tritt eine diskontinuierliche Änderung des Widerstandes bei der Umwandlung auf, so ist diese Diskontinuität jedenfalls so klein, daß sie innerhalb der Fehlergrenzen liegt. Es ist aber die Frage, ob sich nicht vielleicht der spezifische Widerstand bei der Umwandlung merklich diskontinuierlich ändert. Die Volumänderung war zu etwa 0.00017 ccm/g, also, da das spezifische Gewicht des Zinns 5.7 ist, zu 0.1 % des Volumens bestimmt. Demnach würde die mit der Umwandlung verbundene lineare Ausdehnung etwa 0.03 % betragen, während sich der Querschnitt um etwa 0.066 % ändern würde. Da der Widerstand direkt proportional der Länge und umgekehrt

proportional dem Querschnitt ist, so würde sich dann die prozentuale Änderung des spezifischen Widerstandes zu $0.03\,\%$ berechnen. Da die gemessenen Widerstände aber mit einem Fehler von etwa $\pm 1\,\%$ behaftet sind, so kann nicht entschieden werden, ob sich der spezifische Widerstand bei der Umwandlung diskontinuierlich ändert.

Es ist möglich, daß die neutrale Kurve, längs deren beim Übergang des tetragonalen Zinns in das rhombische $\Delta w = 0$ ist, bei $p = 1$ kg/qcm die Umwandlungskurve schneidet, so daß eine diskontinuierliche Widerstandsänderung nicht auftreten kann. Wie nämlich für die Volumänderung Δv und die Schmelzwärme und Umwandlungswärme neutrale Kurven existieren, auf denen Δv bzw. Rp Null sind, wird es wahrscheinlich auch für alle anderen Eigenschaften Kurven geben, auf denen sich dieselben beim Übergang der einen Phase in die andere ohne Diskontinuität ändern.

Ist die Widerstandsänderung nicht von der Anordnung der Moleküle im Raume, sondern allein vom inneren Druck abhängig, so muß die neutrale Kurve $\Delta w = 0$ in der Nähe der neutralen Kurve $\Delta v = 0$, also in der Nähe des Maximums der Schmelze bzw. Umwandlungskurve, die Gleichgewichtskurve schneiden (s. auch hierzu die Bemerkungen, die hierüber beim Nickel gemacht sind).

Das Nickel-Zinn-Thermoelement.

Als neutrales Metall wurde Nickel verwandt. Die durch die Umwandlung des Nickels hervorgerufenen Unregelmäßigkeiten in den thermoelektrischen Kurven des Nickels beginnen erst bei etwa 230^0 (s. u.), können also keine Störung in dem regelmäßigen Verlauf der thermoelektrischen Kurve des Nickel-Zinnelements bis 220^0 hervorrufen.

Die Enden des Drahtes wurden durch eine Klemme zusammengehalten. Letztere war an einem Quecksilberthermometer festgebunden. Für alles Weitere kann wieder auf die beim Thallium verwandte Anordnung hingewiesen werden. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 9 und in der Fig. 13 zusammengestellt.

Nach der Figur scheint die thermoelektrische Kraft von 160^0 bis 220^0 beinahe geradlinig zu verlaufen (der Deutlichkeit halber ist die Kurve BC bis D geradlinig verlängert). Dagegen ist es nicht möglich, durch den Teil der Kurve AB eine Gerade zu legen. Die Krümmung ist hier scheinbar bedeutend stärker und selbst bei dem verhältnismäßig kleinen Maßstab der Figur deutlich zu erkennen.

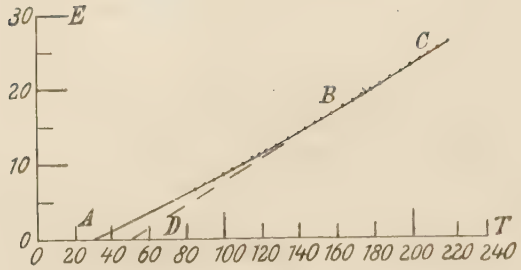


Fig. 13.

Tabelle 9.

T	E in cm	T	E in cm
25.5	0	150	15.43
80	6.06	155	16.15
85	6.67	159.5	16.82
90	7.32	165	17.59
95	7.94	170	18.33
100	8.64	175	19.06
105	9.24	180	19.82
110	9.90	185	20.54
115	10.57	190	21.34
120	11.23	195	22.11
125	11.93	200	22.93
130	12.60	205	23.70
135	13.30	210	24.47
140	13.99	215	25.28
145	14.70	220	26.13

Die tatsächliche Lage der Kurvenstücke zueinander ist allerdings von der in der Fig. 13 angegebenen verschieden. Eine für die ganze Kurve geltende Formel ist wiederum nicht zu finden. Es müssen für beide Teile der Kurven gesonderte Formeln aufgestellt werden. Unterhalb 161° gilt die Formel:

$$\text{I.}\quad E - 16.89 = (t - 160^0)\ 0.098625 + (t^2 - 160^2)\ 0.00015313.$$

Oberhalb der Umwandlungstemperatur dagegen folgt die thermoelektrische Kraft der Gleichung:

$$\text{II.}\quad E - 16.89 = (t - 160^0)\ 0.082223 + (t^2 - 160^2)\ 0.00018889.$$

Die in der Fig. 13 gezeichnete Verlängerung BD entspricht nicht dem tatsächlichen Verlauf der aus der Formel II berechneten Verlängerung der Kurve CB. Tatsächlich schneidet diese Kurve, wie bei entsprechender Vergrößerung der Fig. 13 auch deutlich zu erkennen ist, bei 161° die Kurve AB und trifft bei 15.28° die Temperaturachse.

Dieses geht auch aus dem Vergleich der nach den Formeln berechneten Werte mit den beobachteten klar hervor (Tabelle 10).

Bei Berücksichtigung der Differenzen zwischen E berechnet und E beobachtet sieht man sofort, daß die nach der Formel I berechneten Werte oberhalb 160° alle über den gefundenen Werten liegen. Dagegen muß die nach der Formel II berechnete Kurve die Kurve der thermoelektrischen Kraft für die Modifikation I bei 161° schneiden und unterhalb dieser Temperatur in ihrem ganzen Verlauf über der Kurve AB liegen.

Tabelle 10.

Sn—Ni-Thermoelement.

I. $E - 16.89 = (t - 160)\ 0.098625 + (t^2 + 160^2)\ 0.00015313$
(berechnet aus E 160 = 16.89; E 80 = 6.06; E 120 = 11.23).

II. $E - 16.89 = (t - 160)\ 0.082223 + (t^2 - 160^2)\ 0.00018889$
(berechnet aus E 160 = 16.89; E 190 = 21.34; E 220 = 26.13.

T	E beob. in cm	E I ber. nach Formel I	E beob. $-E$ I ber.	E II ber. nach Formel II	E beob. $-E$ II ber.
25.5	0.00	0.10	−0.10	1.12	−1.12
80	6.06	(6.06)	(±0.00)	6.68	−0.62
90	7.32	7.31	+0.01	7.83	−0.51
100	8.64	8.58	+0.06	9.01	−0.37
110	9.90	9.89	+0.01	10.23	−0.33
120	11.23	(11.23)	(±0.00)	11.49	−0.26
130	12.60	12.60	±0.00	12.78	−0.18
140	13.99	14.00	−0.01	14.11	−0.12
150	15.43	15.43	±0.00	15.48	−0.05
170	18.33	18.38	−0.05	18.34	−0.01
180	19.82	19.90	−0.08	19.82	±0.00
190	21.34	21.46	−0.12	(21.34)	(±0.00)
200	22.93	23.04	−0.11	22.90	+0.03
210	24.47	24.65	−0.18	24.50	−0.03
220	26.13	26.30	−0.17	(29.13)	(±0.00)

Zink.

Bisher ist die Existenz zweier polymorpher Umwandlungen des Zinks mit Bestimmtheit ausgesprochen, von denen die eine bei etwa 320—340°, die andere bei 170° liegen soll. Eine Zusammenstellung der von den verschiedenen Autoren angegebenen Umwandlungstemperaturen findet sich in der Tabelle 11.

Tabelle 11.

Autor	Umwandlung I	Umwandlung II	Versuchsmethode	Literaturangabe
Le Chatelier	—	ca. 340	Elektrischer Widerstand	*C. r.* **11** (1890), 414 u. 454.
Benedicks	ca. 170	ca. 320	„	*Metallurgie* **7** (1910), 531.
Mönkemeyer	—	321	Abkühlungskurve	*Z. anorg. Chem.* **43** (1905), 182.

Es scheint, daß der Umwandlungspunkt bei 321—340° existiert, da sowohl die Abhängigkeit des elektrischen Widerstandes, als auch des Wärmeinhalts von der Temperatur auf eine Umwandlung hindeuten. Abkühlungskurven, die mit 30 g Substanz aufgenommen wurden, wiesen bei mehrfacher Wiederholung jedesmal einen Haltepunkt von etwa 20 Sek. Zeitdauer bei 304° auf. Ich kann also

die Beobachtung von Mönkemeyer, daß etwas über 300° der Wärmeinhalt des Zinks mit steigender Temperatur diskontinuierlich wächst, bestätigen. Betreffs der Temperatur der Umwandlung besteht allerdings eine Differenz, die auf Fehler in der Temperaturbestimmung zurückzuführen ist. Dagegen ergab sich aus den Abkühlungskurven kein Anhaltspunkt für eine Umwandlung bei 170°. Auch eine Wiederholung der Bestimmung der Abkühlungskurven mit entgegengeschalteten Thermoelementen nach der besonders empfindlichen Methode von Roberts-Austen zeigte, daß bei 170° eine diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhaltes des Zinks nicht eintritt. Auch ergaben Dilatometerversuche mit einem nach Angabe von Degens[1] konstruierten Luftdilatometer keine merkliche diskontinuierliche Volumenänderung bei 170°. Auch zeigten die *P-T*-Kurven, die in der Nähe von $p = 200$, 1800 und 3000 kg/qcm aufgenommen wurden, keine diskontinuierliche Druckzu- oder -abnahme bei der angegebenen Temperatur. Desgleichen ergab die Wiederholung der Versuche von Benedicks, der die Existenz der Umwandlung bei 170° behauptet, nämlich die Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des Widerstandes, auf der betreffenden Kurve weder eine Diskontinuität noch einen Knick. Diese Versuche möchte ich im folgenden beschreiben.

Die Veränderung des galvanischen Widerstandes mit der Temperatur.

Das Verfahren war dem beim Zinn verwandten analog, indem der Widerstand gewalzter, auf Glasrohr gewickelter Zinkbänder in Abhängigkeit von der Temperatur bestimmt wurde. Da die gebräuchlichen Ölbäder schon bei 270° sieden, wurde Paraffin verwandt. Um Selbstentzündung der Paraffindämpfe zu vermeiden, wurde das Zinkband nebst Thermometer und einem ringförmigen Rührer in ein unten zugeschmolzenes Glasrohr von etwa 50 cm Länge und etwa 5 cm Durchmesser gebracht. Die Höhe der Paraffinsäule betrug etwa 10 cm. Bevor die aus dem Rohre heraustretenden Dämpfe mit der Luft in Berührung kamen, hatten sie sich an den kälteren Teilen des Rohres genügend abgekühlt, so daß eine Selbstentzündung nicht mehr eintreten konnte.

Da die langen Zuleitungsdrähte beim Siedeeintritt des Paraffins (die erste stärkere Blasenentwickelung erfolgte schon bei etwa 310°) sich plötzlich erwärmten und dadurch eine plötzliche Zunahme des

[1] l. c.

gemessenen Gesamtwiderstandes hervorgerufen wurde, mußte für die Widerstandsbestimmung die Thomsonanordnung angewandt werden, bei der der Widerstand der Zuleitungen unberücksichtigt gelassen werden kann.

Die Versuchsergebnisse für das Intervall 70—220° sind in der Tabelle 12 und Fig. 14 zusammengestellt, während die Resultate für den Bereich 260—360° in der Tabelle 13 und Fig. 15 wiedergegeben sind.

Tabelle 12.

T	*W*	*T*	*W*
212.3	0.110	152.2	0.095
204.5	0.108	144.4	0.093
196.6	0.106	136.4	0.091
188.3	0.104	128.6	0.089
184.7	0.103	120.7	0.087
180.4	0.102	113.0	0.085
176.3	0.101	104.8	0.083
172.3	0.100	96.4	0 081
168.3	0.099	88.2	0.079
164.1	0.098	79.8	0.077
160.3	0.097	70.6	0.075

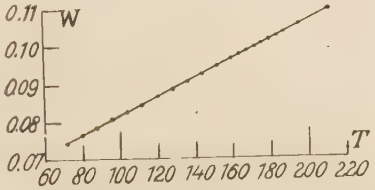


Fig. 14.

Die von Le Chatelier bei etwa 340° und von Benedicks bei etwa 320° angenommene Umwandlung tritt demnach in Übereinstimmung mit meinem thermischen Befund bei etwa 300° ein; denn

Tabelle 13.

T	*W*	*T*	*W*
358.5	0.845	302.5	0.755
351.4	0.835	298.6	0.750
345.1	0.825	295.0	0.745
338.6	0.815	291.7	0.740
329.2	0.800	288.3	0.735
323.2	0.790	284.7	0.730
317.1	0.780	281.1	0.725
314.4	0.775	273.8	0.715
310.7	0.770	266.4	0.705
307.6	0.765	259.6	0.695
304.8	0.760	256.0	0.690

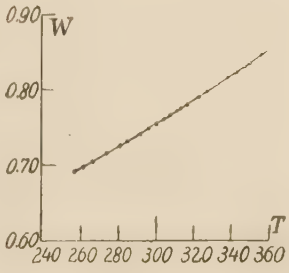


Fig. 15.

bei dieser Temperatur findet man auf der Widerstandskurve einen ausgesprochenen Knick, bei dem sich die beiden Geraden, welche die Veränderung des Widerstandes der beiden Modifikationen mit der Temperatur befriedigend darstellen, schneiden. Eine diskontinuierliche Änderung des Widerstandes bei der Umwandlung ist nicht zu bemerken. Ob sich der spezifische Widerstand bei der

Umwandlung diskontinuierlich ändert, kann nicht entschieden werden, da die mit der Umwandlung verbundene Volumenänderung nicht bekannt ist.

Der Unterschied in den angegebenen Umwandlungstemperaturen dürfte vielleicht darin seinen Grund haben, daß Benedicks und wahrscheinlich auch Le Chatelier ihre Bestimmungen bei steigender Temperatur angestellt haben, während meine Untersuchung bei fallender Temperatur vorgenommen ist. Damit wäre der Unterschied in der angegebenen Umwandlungstemperatur durch Überhitzungen bzw. Unterkühlungen der beiden Modifikationen zu erklären. Außerdem zeigen die Beobachtungen von Benedicks, daß die Lage der von ihm bestimmten Widerstandspunkte eine ziemlich unregelmäßige ist, so daß die Möglichkeit besteht, aus seinen Beobachtungen auch auf eine andere als von ihm angegebene Umwandlungstemperatur zu schließen. Eine mögliche Erklärung dieser unregelmäßigen Lage der Punkte ist unten angedeutet.

Ein Knick in der Widerstandskurve bei 170°, wie er von Benedicks gefunden wurde, ist nicht zu bemerken. In diesem Temperaturbereich ändert sich der Widerstand vollkommen geradlinig mit der Temperatur.

Die nach der Formel $w_t = w_0 \cdot (1 + \alpha t)$ berechneten Widerstandskoeffizienten ergeben im Mittel 0.00415 für die unterhalb und 0.00567 für die oberhalb 304° stabile Modifikation. Aus den Bestimmungen Benedicks' ergeben sich etwas größere Werte für die Koeffizienten. In dem Temperaturbereich 0—170° ist $\alpha = 0.00376$, in dem Bereich 170—320° = 0.00496 und in dem Bereich 320—415° = 0.00694. Auf eine mögliche Erklärung dieser Unterschiede werde ich ebenfalls unten zurückkommen.

Aus den Versuchen über die Veränderung des Widerstandes mit der Temperatur geht also hervor, daß ein Knick bei 170° auf der diesbezüglichen Kurve sich nicht findet. Es steht also die Angabe von Benedicks betreffend der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes bei 170° ganz vereinzelt da. Nun ist aber schon oben darauf hingewiesen, daß weder im spezifischen Volumen noch im Wärmeinhalt eine merkliche Diskontinuität oder ein Knick bei 170° auftritt. Aus den Versuchen über die thermoelektrische Kraft des Zinks gegen Platin und Eisen geht ebenfalls hervor, daß bei 170° eine Umwandlung nicht angenommen werden kann.

Die thermoelektrischen Kurven des Zink-Platin- und Zink-Eisen-Thermoelementes.

Das Verfahren war wieder dem beim Zink angewandten analog, indem das Zinkband mit dem Platin- bzw. Eisendraht durch eine Klemme verbunden wurde. Diese war an der Kugel des Quecksilberthermometers festgebunden, das zur Bestimmung der Temperatur des Paraffinbades diente. Die beobachteten Resultate sind in der Tabelle 14 und 15 und in der Fig. 16 und 17 zusamengestelit.

Tabelle 14.

Pt-Zn-Thermoelement.

T	E in cm	T	E in cm	T	E in cm
80	1.92	175	7.42	270	14.85
85	2.15	180	7.82	275	15.28
90	2.38	185	8.16	280	15.71
95	2.62	190	8.54	285	16.17
100	2.92	195	8.99	290	16.59
105	3.17	200	9.36	295	17.04
110	3.41	205	9.78	300	17.55
115	3.67	210	10.14	305	18.00
120	3.96	215	10.53	310	18.40
125	4.28	220	10.85	315	18.92
130	4.62	225	11.27	320	19.44
135	4.91	230	11.68	325	19.88
140	5.14	235	12.07	330	20.36
145	5.47	240	12.49	335	20.92
150	5.78	245	12.81	340	21.43
155	6.09	250	13.19	345	21.92
160	6.41	255	13.61	350	22.33
165	6.77	260	14.01	355	22.81
170	7.08	265	14.40	360	23.20

Tabelle 15.

Fe-Zn-Thermoelement.

T	E in cm	T	E in cm	T	E in cm
60	2.23	165	5.99	270	5.62
65	2.43	170	6.06	275	5.50
70	2.73	175	6.13	280	5.34
75	3.03	180	6.20	285	5.22
80	3.26	185	6.24	290	5.07
85	3.50	190	6.28	295	4.94
90	3.69	195	6.32	300	4.82
95	3.89	200	6.35	305	4.62
100	4.13	205	6.36	310	4.43
105	4.33	210	6.36	315	4.23
110	4.52	215	6.34	320	4.04
115	4.71	220	6.32	325	3.82
120	4.84	225	6.28	330	3.59
125	4.99	230	6.24	335	3.37
130	5.14	235	6.21	340	3.14
135	5.28	240	6.13	345	2.88
140	5.46	245	6.06	350	2.63
145	5.57	250	6.03	355	2.39
150	5.69	255	5.92	360	2.17
155	5.77	260	5.82		
160	5.89	265	5.71		

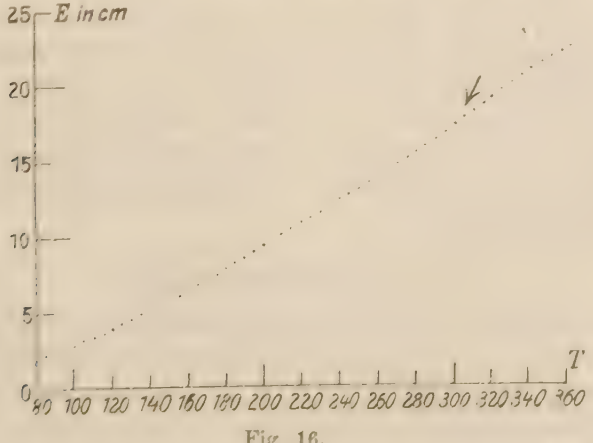


Fig. 16.

Auf den beiden Kurven ist in der Nähe von 170° ein Knick nicht zu finden, wohl aber bei 300°. Bei größerer Darstellung der Kurven tritt das noch deutlicher hervor. Um die Beobachtungen

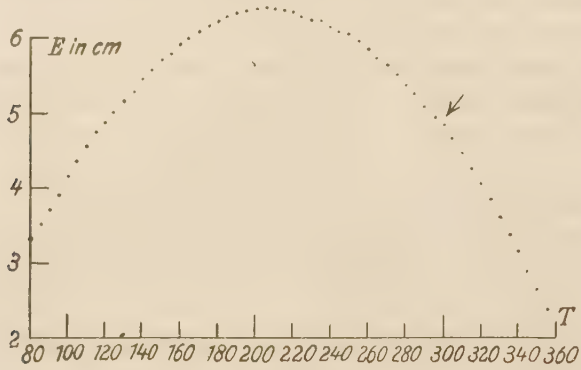


Fig. 17.

mit größerer Deutlichkeit, als sie durch die Figur dargestellt werden, wiederzugeben, habe ich folgende Formeln berechnet.

I. Für das Zinkplatinelement:

a) $0—300^0$ $E - 17.55 = (t - 300)\,0.005552 + (t^2 - 300^2)\,0.0002655 - (t^3 - 300^3)\,0.0_729407.$

b) $300—360^0$ $E - 17.55 = (t - 300)\,0.083167 + (t^2 - 300^2)\,0.000016667.$

II. Für das Zinkeisenelement:

a) $0—300^0$ $E - 4.82 = (t - 300)\,0.077668 - (t^2 - 300^2)\,0.00018576.$

b) $300—360^0$ $E - 4.82 = (t - 300)\,0.0255 - (t^2 - 300^2)\,0.00010556.$

Man sieht also, daß man die thermoelektrische Kraft durch Interpolationsformeln wiedergeben kann. Daraus folgt, daß, wie auch aus der Bestimmung anderer Eigenschaften hervorgeht, bei 170° keine Umwandlung existiert, während, wie aus den betreffenden Formeln deutlich zu ersehen ist, bei 300° für beide Elemente in der Temperaturabhängigkeit der thermoelektrischen Kräfte ein deutlicher Knick auftritt.

Die obere Elastizitätsgrenze.

Zur Bestimmung der oberen Elastizitätsgrenze in dem Temperaturbereich 0—230° wurde das Zink in Glasröhrchen von etwa 5 mm Querschnitt geschmolzen und, um ein möglichst kleinkristallinisches Gebilde zu erhalten, in Wasser abgeschreckt. Aus

den so gewonnenen Zinkstäben wurden Zylinder von gleichem Querschnitt und gleicher Höhe gedreht.

Die obere Elastizitätsgrenze wurde nach dem bekannten Prinzip bestimmt, daß der Druck beobachtet wurde, bei dem das Zink eben über seinen Fließdruck hinaus belastet ist.

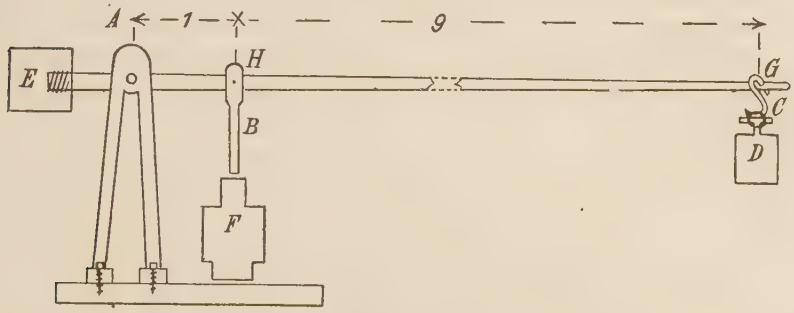
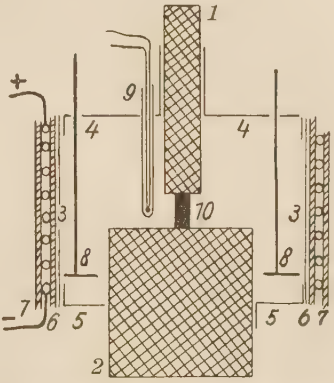


Fig. 18.

Um den Zinkzylinder der nötigen Belastung aussetzen zu können, wurde folgendermaßen verfahren (Fig. 18).

Eine Stange $EAHG$ war in A unterstützt und durch das Gewicht E in indifferentes Gleichgewicht gebracht. Bei H befand sich ein Kolben B, der auf den Druckkolben 1 des Öfchens F (s. u.) drückte. Die Strecken AH und HG verhielten sich wie 1 : 9. Bei G wurden an einem Haken C Gewichte D angehängt. Die Belastung wurde so lange erhöht, bis eine bei G angebrachte Marke anfing zu sinken. Die Marke wurde durch ein Ablesungsmikroskop beobachtet.



1 2 Stahlkolben; 3 Messinggehäuse; 4 5 Messingdeckel; 6 7 Isolierende Asbestschicht; 8 Rührer; 9 Thermoelement; 10 Zinkzylinder

Fig. 19.

Um eine möglichst konstante Temperatur zu erhalten, wurde die Erwärmung des Zinks in einem Öfchen, der in der Fig. 19 wiedergegeben ist, vorgenommen.

Ein Messinggehäuse 3 : 3 war an beiden Seiten durch Messingdeckel 4 : 4 bzw. 5 : 5 öldicht verschlossen. Ein breiter Stahlkolben 2

saß, ebenfalls öldicht, in einer Führung des Deckels 5 : 5. Zwischen diesem und einem zweiten Stahlkolben 1, welcher in einer Führung des Deckels 4 : 4 frei beweglich war, wurde der Zinkzylinder 10 angebracht. Das Öfchen wurde mittels einer Drahtspirale elektrisch erwärmt. Die Spirale war durch die Asbestschicht 6 : 6 von dem Messinggehäuse 3 : 3 isoliert. Eine zweite Asbestschicht 7 : 7 diente als Wärmeschutz. Ein Eisenkonstantanthermoelement 9 und die Handhaben eines ringförmigen, durchlöcherten Rührers 8 : 8 führten durch entsprechende Löcher des Deckels 4 : 4. Als Badflüssigkeit diente Rizinusöl.

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 und in der Fig. 20 zusammengestellt.

Tabelle 16.

T	kg/qcm	T	kg/qcm
15.7	755 ± 61	137	261 ± 21
55	686 ± 55	162	143 ± 11
70	467 ± 37	186	111 ± 9
82	418 ± 34	230	53 ± 4

Die Fehlergrenze dürfte etwa ± 8% betragen. Danach nimmt die obere Elastizitätsgrenze bei steigender Temperatur ziemlich schnell ab; die Abnahme erfolgt nicht regelmäßig. Aus der Kurve aber den Schluß ziehen zu wollen, daß bei 170° eine Umwandlung liegt, dürfte nicht zulässig sein. Eher wäre anzunehmen, daß eine Umwandlung bei 60—70° eintritt, wie sie von Wagner[1] bei seiner Untersuchung über den Einfluß eines äußeren hydrostatischen Druckes auf die thermoelektrische Kraft des Zinks angenommen wird. Aber auch diese Frage dürfte erst entschieden werden, wenn auch von anderen Eigenschaften des Zinks nachgewiesen ist, daß sie sich bei etwa 60—70° diskontinuierlich ändern.

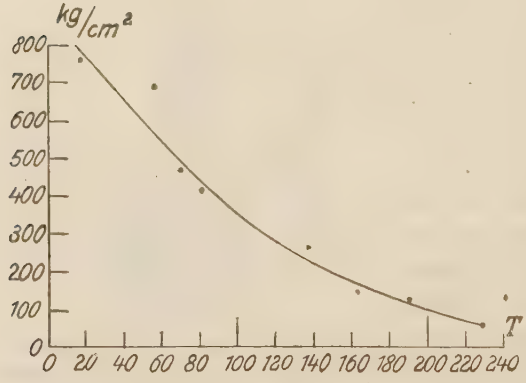


Fig. 20.

[1] *Drudes Ann.* **27** (1908), 955.

Der Nachweis einer Umwandlung des Zinks bei 304° kann als sicher betrachtet werden; dagegen muß die Existenz einer Umwandlung bei 170° als sehr zweifelhaft gelten. Der einzigen Tatsache, die dafür spricht, indem Benedicks in der Widerstandskurve gegossener Zinkzylinder einen Knick fand, steht die Tatsache gegenüber, daß ich bei gewalzten Zinkbändern einen solchen Knick nicht beobachten konnte.

Betrachtet man den Bruch eines gegossenen Zinkzylinders, so sieht man, daß im peripheren Teile des Zylinders die Kristalle in der Richtung ihrer maximalen vektoriellen Kristallisationsgeschwindigkeit nach innen zu gewachsen sind. Im inneren Teile des Zylinders liegen die Kristallite ziemlich regellos durcheinander; nimmt man nun an, daß der Ausdehnungskoeffizient des äußeren Kranzes der Kristallite parallel zur Zylinderachse kleiner ist als senkrecht zu ihr, so werden bei Erwärmung die einzelnen Lagen der Kristallite nicht mehr fest zusammenhängen können. Eine gewisse Zeit lang werden die Kristallite infolge ihrer Adhäsionskraft noch zusammenkleben. Sobald aber die dadurch hervorgerufene innere Spannung der Kristallite zu groß ist, werden sie an den Berührungsflächen auseinander reißen. In demselben Augenblicke wird der Übergangswiderstand und damit der Gesamtwiderstand des Zylinders größer. Auf diese Weise können in der Widerstandskurve Knicke auftreten, die unter normalen Verhältnissen bei einem kleinkristallinischen Gefüge, mit dem man es bei gewalzten Bändern zu tun hat, nie möglich sind. Auf diese Weise erklärt sich die verhältnismäßig unregelmäßige Lage der von Benedicks gefundenen Widerstandspunkte, während bei meinen Versuchen alle Punkte fast genau auf einer Geraden liegen. Aus demselben Grunde müssen die aus den Bestimmungen von Benedicks berechneten Temperaturkoeffizienten bedeutend größer sein als die aus meinen Beobachtungen gewonnenen. Dementsprechend kommt der Koeffizient $\alpha = 0.00376$, der für die Beobachtung von Benedicks in dem Bereich 0—170°, in dem die beschriebenen Einflüsse noch nicht in besonderem Maße in Frage kommen, Gültigkeit besitzt, den meinigen von 0—300° geltenden (0.00415) nicht nur bedeutend näher, er ist sogar um 10% kleiner.

Auf dieselben Ursachen ist der unregelmäßige Verlauf der Kurve für die obere Elastizitätsgrenze zurückzuführen. Trotzdem das Metall in Wasser abgeschreckt wurde, ist sein kristallinisches Gefüge noch zu grob, als daß es von den oben beschriebenen Einflüssen frei sein könnte.

Auf die Struktur des Metalls und die kristallographische Orientierung seiner Strukturelemente ist offenbar auch bei thermoelektrischen Bestimmungen Rücksicht zu nehmen. Noll[1] wies darauf hin, daß der Unterschied zwischen seiner Bestimmung der thermoelektrischen Kraft des Zinks gegen Blei und der Steelschen[2] Bestimmung vielleicht seinen Grund darin findet, daß er gezogene, Steel dagegen gegossene Zinkzylinder verwandte. Nimmt man an, daß die thermoelektrische Kraft von der Richtung eines Zinkkristalls abhängt, so wäre es möglich, die Differenz zwischen den Beobachtungen von Noll und Steel zu verstehen.

Nickel.

Bekanntlich hat das Nickel einen Umwandlungspunkt bei etwa 350°, bei dem es seine magnetische Permeabilität fast vollkommen verliert. Mikroskopische Beobachtungen haben nie eine Strukturänderung, die mit dieser Umwandlung Hand in Hand ginge, erwiesen. Auch in den Legierungen des Nickels mit anderen Metallen scheinen Strukturänderungen des Nickels, die eine Folge der Umwandlung sein können, nicht mit Sicherheit festgestellt zu sein. Auf eine Strukturänderung infolge der Umwandlung könnte man vielleicht aus den in Fig. 3—6 der Guertler-Tammannschen Arbeit[3] über die Kupfer-Nickellegierungen wiedergegebenen Schliffen schließen. In den Fig. 3 und 5 nämlich, die die Struktur von abgeschreckten Nickellegierungen mit 10 bzw. 30% Kupfer wiedergeben, erkennt man, wie die großen, aus der Schmelze entstandenen Polyeder in eine Reihe bedeutend kleinerer Polyeder zerteilt sind. Da aber die Polyeder der langsam gekühlten Legierung diese Aufteilung in kleinere Polyeder nicht zeigen, die Umwandlung von β-Nickel in α-Nickel aber in beiden Fällen nicht übersprungen ist, so kann man die kleineren Polyeder in den schnell gekühlten Legierungen nicht auf die Umwandlung zurückführen.

Nach G. Tammann[4] kann man betreffs der Änderung von Eigenschaften bei der Umwandlung resp. beim Schmelzen zwei Gruppen von Eigenschaften unterscheiden. Bei der ersten Gruppe tritt eine diskontinuierliche Änderung der Eigenschaften bei jenen Vorgängen ein. Nur in singulären Punkten auf den neutralen Kurven der be-

[1] *Wied. Ann.* **53** (1894), 910.
[2] l. c.
[3] *Z. anorg. Chem.* **52** (1907), 25.
[4] Kristallisieren und Schmelzen.

treffenden Eigenschaften tritt keine diskontinuierliche Änderung derselben ein. Zu dieser Gruppe der Eigenschaften gehören das Volumen, der elektrische Widerstand, die Härte, die magnetische Permeabilität und der Wärmeinhalt. Die Differenz dieser Eigenschaften der beiden Phasen, von denen mindestens eine anisotrop ist, kann auf bestimmten neutralen Kurven in der P-T-Ebene durch den Nullwert gehen.

Eine andere Gruppe von Eigenschaften ist dadurch ausgezeichnet, daß sie nie sich diskontinuierlich ändern können. Zu diesen Eigenschaften gehören das thermodynamische Potential, die thermoelektrischen Kräfte und die elektromotorischen Kräfte von Ketten, in denen zwei verschiedene Phasen derselben Zusammensetzung elektromotorisch wirksam sind.

Beim Nickel hat betreffs der Änderung der Eigenschaften beider Gruppen die Erfahrung folgendes gelehrt:

Eine Änderung des Wärmeinhaltes findet bei der Umwandlungstemperatur statt.[1] Ob er streng diskontinuierlich sich ändert, kann man mit Sicherheit nicht behaupten. Betreffs des Volumens kann man aus Messungen der Längenausdehnung in Abhängigkeit von der Temperatur von Colby[2] schließen, daß beim Umwandlungspunkt selbst eine diskontinuierliche Längenänderung nicht eintritt, wohl aber daß die Ausdehnung des α-Nickels mit der Temperatur etwas beschleunigt wird, je näher man zum Umwandlungspunkt selbst kommt, und daß dann beim Umwandlungspunkt selbst die Längenausdehnung plötzlich ihren Wert erheblich verkleinert. Die magnetische Permeabilität[3] nimmt in der Nähe der Umwandlungstemperatur in der Tat sehr schnell ab. Man kann aber nicht behaupten, daß sie sich streng diskontinuierlich ändert. Der elektrische Widerstand eines Nickeldrahtes ändert sich bei Temperatursteigerung ganz ähnlich wie das Volumen.[4] An die konvex zur T-Achse gekrümmte Kurve des Widerstandes für das α-Nickel setzt mit einem Knick eine fast geradlinige Kurve an, welche die Abhängigkeit des Widerstandes von der Temperatur für das β-Nickel angibt. Für die Reißfestigkeit des Nickels in Abhängigkeit von der Temperatur ist von A. Le Chatelier[5] gefunden worden, daß dieselbe bis zum Um-

[1] Baikow, *Journ. russ. chem. Ges.* **42** (1910), 1380—85.
[2] *Phys. Rev.* **30** (1910), 506—521.
[3] Honda, *Ann. d. Phys.* **32** (1910), 1003.
[4] S. u. a. Harrison, *Phil. Mag.* [6] **3** (1902), 177—195.
[5] *Génie civil* **1891**, 33.

Drähte wesentlich voneinander verschieden ist, d. h. ob die Bearbeitung des Nickels auf seine Umwandlungstemperatur einen merklichen Einfluß hat.

Die Erwärmung des „harten“ und „weichen“ Nickeldrahtes erfolgte in einem elektrischen Drahtofen. Zur Vermeidung von Oxydation wurde durch den Ofen ein kräftiger Wasserstoffstrom hindurchgeschickt. Trotzdem die Fähigkeit des Nickels, Wasserstoff zu okkludieren, ziemlich groß ist, kann innerhalb der Fehlergrenze von $\pm 0.5\,\%$ ein Einfluß des Wasserstoffes auf den Widerstand des Nickels zwischen $p = 0.04$ bis 760 mm Hg und $t = 20—900^{\circ}$, wie aus Versuchen mit einem zu diesem Zwecke konstruierten Vakuumofen hervorging, nicht beobachtet werden. Die Benutzung des Wasserstoffgases zur Verminderung von Oxydation konnte deshalb keinen Fehler in der Widerstandsbestimmung nach sich ziehen.

Die „harten“ bzw. „weichen“ Drähte, an deren Enden Silberdrähte angeschmolzen waren, wurden auf ein Porzellanrohr gewickelt und dieses mit einem Platin-Platinrhodium-Thermoelement in die Mitte des Ofens geschoben. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 18 und 19 und in der Fig. 22, die den wichtigsten Teil der

Tabelle 18.

„Harter“ Nickeldraht.

T	W	T	W	T	W
Erhitzen		278	6.3456	553	10 5951
31	2.9204	288	6.5526	Abkühlen	
43	2.9724	299	6.7662	529	10.3545
54	3.0796	311	7.0713	506	10.1493
64	3.2072	318	7.2162	486	9.9477
73	3.3396	323	7.3638	469	9.7557
87	3.4768	330	7.5141	449	9.5571
99	3.6192	336	7.6671	433	9.3672
111	3.7668	342	7.8228	418	9.1818
125	3.9208	347	7.9812	403	9.0000
136	4.0808	354	8.1432	391	8.8218
149	4.2476	360	8.3079	380	8.6472
161	4.4212	366	8 4753	367	8.4753
172	4.6194	373	8.6472	360	8.3079
183	4.7718	382	8.8218	353	8.1432
193	4.9290	395	9.0000	347	7.9812
204	5.0904	412	9.1818	344	7.8828
214	5.2572	431	9.3672	338	7.6671
225	5.4288	449	9.5571	332	7.5141
237	5.6052	468	9.7557	325	7.3635
247	5.7648	485	9.9477	319	7.2162
258	5.9520	503	10.1493	314	7.0713
268	6.1458	527	10.3545	301	6.7662

Tabelle 19.

„Weicher“ Nickeldraht.

T	W	T	W	T	W
Erhitzen		286	10.2228	499	15.9285
18	3.8825	299	10.6416	479	15.6120
20	4.0090	305	10 8576	459	15.3030
28	4.1745	312	11.0772	440	15.0000
38	4.3460	319	11.3004	422	14.7030
48	4.5240	325	11.5296	407	14.4120
60	4.7085	331	11.7624	389	14.0868
69	4.9010	337	12.0000	377	13.8060
78	5.1010	342	12.2424	368	13.5324
88	5.3095	348	12.4896	861	13.2636
99	5.5665	354	12.7428	356	12.9996
111	5.7525	359	12.9996	351	12.7428
125	5.9890	365	13.2636	345	12.4896
136	6.2856	370	13.5324	340	12.2424
149	6.5456	381	13.8060	334	12.0000
161	6.8152	394	14.0868	327	11.7624
171	7.0944	411	14.4120	321	11.5296
185	7.3848	433	14.7030	314	11.3004
198	7.6864	453	15.0000	307	11.0772
210	8.0000	473	15.3030	300	10.8576
224	8.3264	491	15.6120	294	10.6416
235	8.6664	511	15.9285	159	6.9256
248	9.0216	537	16.2495	16	3.7760
261	9.3912	Abkühlen			
273	9.8184	525	16.2495		

Kurve wiedergibt, zusammengestellt. Von den bei fallender Temperatur bestimmten Widerstandspunkten sind nur einzelne in der Figur eingezeichnet, um zu zeigen, inwieweit die Kurven beim Erhitzen und Abkühlen zusammenfallen.

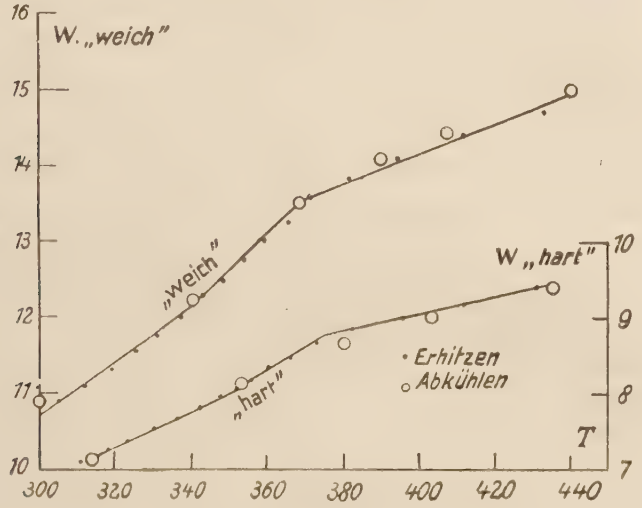


Fig. 22.

Eine diskontinuierliche Anderung des Widerstandes bei der Umwandlungstemperatur ist nicht zu beobachten. Die Umwandlung macht sich durch eine Richtungsänderung und einen schnelleren Anstieg unterhalb 350° bemerkbar. Die Kurven des „harten" und „weichen" Drahtes verlaufen bis etwa 200° ziemlich geradlinig, biegen aber dann stark von dieser Richtung ab, so daß oberhalb dieser Temperatur der Verlauf der Widerstandskurve nicht mehr durch eine quadratische Gleichung ausgedrückt werden kann. Marvin[1] wies darauf hin, daß der Widerstand des Nickels in Abhängigkeit von der Temperatur einer Gleichung folgt von der Form:

$$\log W = a_1 + b_1 t. \tag{1}$$

Aus dieser Gleichung erhält man, wenn man für a_1 log a und für b_1 log b setzt,

$$W = a b^t, \tag{2}$$

woraus für $t = 0$ $a = W_0$ folgt. Entwickelt man diese Gleichung in einer Reihe, so erhält man:

[1] *Phys. Rev.* **30** (1910), 522—528.

$$W_t = W_0 \left(1 + \ln b\, t + \frac{(\ln b)^2 t^2}{2!} + \frac{(\ln b)^3 t^3}{3!} + \ldots\right) \quad (3)$$

Diese Gleichung ist in ihrem Aufbau mit der gebräuchlichen Interpolationsformel

$$W_t = W_0 \left(1 + \alpha t + \beta t^2 + \gamma t^3 + \ldots\right) \quad (4)$$

identisch. Der Unterschied in den beiden Gleichungen besteht darin, daß in der Gleichung (4) α, β, γ voneinander unabhängige Konstanten sind, während dieselben in der Gleichung (3) durch eine Gesetzmäßigkeit verbunden sind, indem $\beta = \frac{\alpha^2}{2!}$, $\gamma = \frac{\alpha^3}{3!}$ ... ist.

Die Gleichung (2) besagt nun, daß beim Nickel die höheren Glieder der Gleichung (4) mit dem Faktor $t^3\, t^4 \ldots$ auf den Einfluß der Widerstandskurven noch einen Einfluß haben. Der Verlauf der Nickelwiderstandskurven in Abhängigkeit von der Temperatur ist komplizierter als der der Widerstandskurven anderer Metalle, so daß auch die Glieder höherer Ordnung der Gleichung (3) nicht unberücksichtigt bleiben dürfen.

Die entsprechenden Formeln für die beiden Drähte lauten:

$$\text{I. log (10) „hart“} = 0.4226 + 0.001374\, t$$
$$\text{II. log (10) „weich“} = 0.58814 + 0.0014726\, t$$

Die Widerstandskurve des „harten“ Drahtes folgt ziemlich genau obiger Formel. Die Abweichungen betragen höchstens 1 %. Dagegen gibt die Formel (2) den Verlauf der Widerstandskurve des „weichen“ Drahtes nicht so gut wieder. Jedoch betragen die Abweichungen auch hier nur selten mehr als 3 %.

Oberhalb 360° ist der Verlauf der Kurven wieder ein fast vollkommen geradliniger.

Verlängert man den unteren Teil der Kurve unterhalb 200° geradlinig bis 350°, so ergibt sich für diese Temperatur zwischen den geradlinig extrapolierten und gefundenen Widerständen ein Unterschied von etwa 17.3 % für den „harten“ und 16.7 % für den „weichen“ Draht (Mittel aus drei Beobachtungen).

Wir können annehmen, daß dieser Unterschied einer diskontinuierlichen Widerstandszunahme des Nickels in dem Temperaturintervall von 200—350° entsprechen würde.

Die Umwandlungstemperatur des „harten“ und „weichen“ Drahtes wird aus der Widerstandskurve zu etwa 365 ± 5° gefunden.

Ein merklicher Unterschied in der Umwandlungstemperatur beider Drähte besteht nicht.

Um festzustellen, ob der Knick in der Widerstandskurve genau bei der Temperatur des Verlustes der magnetischen Permeabilität liegt, wurden mehrere voneinander isolierte Drahtschichten übereinander gewickelt und in das schon beim Zink verwandte Paraffinbad gebracht. Das Bad befand sich in der einen Spule des Magnetometers, dessen Konstruktion schon von Lewkonja[1] beschrieben ist. Das Magnetometer wurde erst dann in die Nullstellung gebracht, nachdem das Bad in den Apparat hineingestellt und der Brückenstrom der Thomsonbrücke eingeschaltet war. Um immer eine bestimmte Einwirkung des Brückenstroms auf das Magnetometer zu behalten, wurde derselbe während der ganzen Messung konstant gehalten. Auf diese Weise gelingt es, an demselben Nickeldraht gleichzeitig die Temperaturabhängigkeit des Widerstandes und der magnetischen Permeabilität zu bestimmen.

Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 20 wiedergegeben. Den wichtigsten Teil der Kurve stellt Fig. 23 dar.

Tabelle 20.

T	W	Skala des Magnetometers	T	W	Skala des Magnetometers
	Erhitzen		351	128.0	49.78
16	35.8	60 03	355	129.0	49.03
70	44.0	60.00	365	131.0	49.00
98	50.0	59.75	370	132.0	49.00
118	55.0	59.50		Abkühlen	
137	60.0	59.23	368	132.0	49.98
162.5	65.0	58.88	361	131.0	50.44
180.8	70.0	58.23	357	130.0	50.80
202	75.0	57.85	351	129.0	51.25
213	80.0	57.72	348	128.0	52.30
237	85.0	57.20	345	127.0	53.50
251	90.0	56.65	343	126.0	54.82
267.4	95.0	55.82	341	125.0	55.01
280.8	100.0	55.45	336	123.0	55.68
294.7	105.0	54.70	329	120.0	56.52
304.8	110.0	54.20	317	115.0	58.00
319	115.0	53.52	303	110.0	59.20
332	120.0	53.02	285	103.0	60.22
337	122.0	52.82	277	100.0	60.77
343	124.0	52.32	260	94.0	61.77
345	126.0	51.73			

Honda fand, daß die magnetische Permeabilität des Nickels bis 345° von der Temperatur ziemlich unabhängig ist, und daß dann im Temperaturintervall 348—353° eine fast diskontinuier-

[1] l. c.

liche Abnahme der magnetischen Permeabilität eintritt. Zu meinen Untersuchungen mußte ich das Nickel in Form von Drahtspulen verwenden. Die magnetische Permeabilität meiner Spulen nahm schon von Zimmertemperatur erst langsam, dann schneller ab und bei 342° trat dann eine beschleunigte Abnahme ein, bis bei 355° die magnetische Permeabilität verschwunden war (Kurve 1 der Fig. 23). Bei der Abkühlung (Kurve 2) ergaben sich erheblich höhere Werte der magnetischen Permeabilität. Die gleichzeitige Bestimmung des elektrischen Widerstandes und der magnetischen Permeabilität der untersuchten Nickelspule lehrte, daß beim Erhitzen die Temperatur des Knickes *a* auf der Kurve 1 des Verlustes der magnetischen Permeabilität der des Knickes *a* auf der Kurve 3 des elektrischen Widerstandes und daß entsprechend beim Abkühlen die Temperatur des Knickes *b* der Kurve 2 der des Knickes *b* der Kurve 4 innerhalb der Bestimmungsmöglichkeit von etwa $\pm 1^0$ entsprechen.

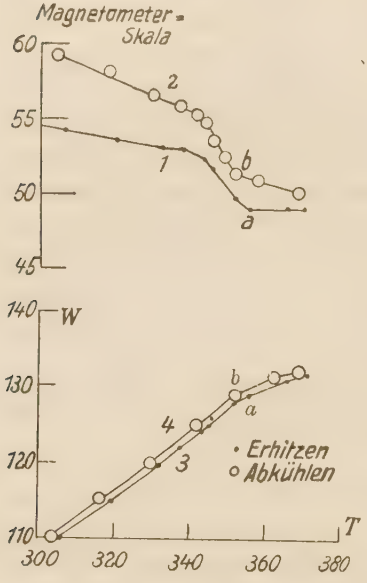


Fig. 23.

Die thermoelektrische Kurve des Nickel-Kupfer-Thermoelementes.

„Harte“ und „weiche“ Nickeldrähte wurden an Kupferdrähte angeschmolzen; die Erwärmung der Lötstellen beider Thermoelemente geschah gleichzeitig in einem elektrischen Drahtofen. Die Thermoelemente waren an dem Schutzrohr des Platin-Platinrhodium-Thermoelementes festgebunden. Die Versuchsergebnisse sind in der Tabelle 21 und 22 wiedergegeben.

Eine parabolische Formel, die dem ganzen Verlauf der Kurven von 0—350° Genüge leistet, ist, wie schon Tait[1] bemerkt, nicht aufzustellen. Die bis etwa 200° gegen die *T*-Achse konvex gekrümmten Kurven haben bei dieser Temperatur einen Wendepunkt, um bis 348 ± 5^0 konkav zur *T*-Achse zu verlaufen. Bei dieser

[1] l. c.

Tabelle 21.

Ni-Cu-Thermoelement („hart“).

T	E in cm	T	E in cm	T	E in cm
Erhitzen		333	55.35	403	64.71
12.5	0	343	56.57	393	63.28
24	3.00	353	58.66	383	62.04
44	6.47	363?	58.98?	373	60.46
64	9.76	373	61.18	363	59.32
84	13.17	383	62.15	353	57.88
104	16.40	393	63.96	343	56.58
124	19.58	413	66.31	333	54.68
143	23.15	433	69.07	323	53.30
163	26.68	452	72.06	313	51.51
183	30.13	473	74.94	303	50.28
204	33.36	493	78.38	283	47.16
224	36.81	513	81.57	263	43.74
244	40.42	Abkühlen		234	38.57
263	43.67	503	79.84	214	35.22
283	47.02	483	76.32	194	31.94
303	50.25	463	73.27	174	28.43
313	51.98	443	70.48	154	25.32
323	53.34	423	67.59		

Tabelle 22.

Ni-Cu-Thermoelement („weich“).

T	E in cm	T	E in cm	T	E in cm
Erhitzen		333	54.36	413	65.45
12.5	0	343	56.20	393	62.76
34	4.41	353	57.70	383	61.17
54	7.73	363?	58.55	373	60.06
74	11.25	373	60.10	363	58.50
94	14.56	383	61.63	353	57.48
114	17.90	393	62.74	343	55.82
134	21.28	423	67.67	333	54.42
153	24.70	443	70.30	323	52.55
173	28.05	463	72.18	313	51.31
194	31.46	483	76.34	303	49.62
214	34.76	503	78.43	293	48.32
234	38.26	513	80.36	273	45.04
254	41.65	Abkühlen		254	41.83
273	44.87	513	79.78	244	39.77
293	48.18	493	76.72	224	36.68
303	49.98	473	73.63	204	33.37
313	51.15	453	70.82	184	30.08
323	52.98	433	68.08	164	26.42

Temperatur tritt bei dem „harten“ und „weichen“ Drahte in der thermoelektrischen Kurve infolge der Nickelumwandlung ein Knick ein. Oberhalb dieser Temperatur verlaufen die beiden wieder konvex zur T-Achse gekrümmten Kurven bedeutend flacher als unterhalb 348°. Es entspricht dieses dem Verlauf der von Tait bestimmten $\frac{dE}{dT}$-Kurve des Blei-Nickel-Thermoelementes, die bei etwa 220° ein Maximum hat, dann sehr schnell abnimmt, bis zu einem scharfen Minimum bei 350°, um dann mit steigender Temperatur wieder langsam zuzunehmen.

Ein Unterschied in der Umwandlungstemperatur „harter“ und „weicher“ Drähte ist auch hier nicht zu bemerken. Die Differenz in den auf verschiedenen Wegen gefundenen Umwandlungstemperaturen dürfte nicht von großer Bedeutung sein, da die Bestimmung solcher Knicke nicht sehr genau sein kann. Die thermoelektrische Kraft des „harten“ Drahtes ist größer als die des „weichen“. Es entspricht dieses den schon von Nöll[1] gefundenen Tatsachen, daß die thermoelektrische Kraft „harter“ Drähte im allgemeinen größer ist als die der „weichen“.

Wir haben gesehen, daß der Widerstand vor Erreichung des Umwandlungspunktes etwas beschleunigt ansteigt. Dieselbe Temperaturabhängigkeit ist für das Volumen festgestellt. Dieser be-

[1] l. c.

schleunigte Zuwachs dieser beiden Eigenschaften kann auf eine beschleunigte Änderung der inneren Zusammensetzung des Nickels zurückgeführt werden. Man müßte dann zwei Arten von Nickelmolekülen annehmen, deren Mengenverhältnisse mit der Temperatur sich ändern, und zwar in der Nähe des Umwandlungspunktes bedeutend stärker als bei tieferen Temperaturen. Wollte man nun annehmen, daß die eine von diesen Molekülarten hohe, die andere dagegen nur eine kleine magnetische Permeabilität besitzt, so würde man mit der Beobachtung von Honda, daß die magnetische Permeabilität des Nickels bis 345° konstant bleibt, während der Widerstand und das Volumen bis zu dieser Temperatur sich schon beschleunigt ändern, in Konflikt geraten. Es ist daher zur Zeit eine atomistische Deutung der Abhängigkeit der Eigenschaften des Nickels von der Temperatur in der Gegend seines Umwandlungspunktes nicht durchzuführen.

Zusammenfassung.

Die Hauptergebnisse der vorliegenden Arbeit sind folgende:

Thallium. Es wurde die Umwandlungskurve des Thalliums bis 3000 kg/qcm verfolgt. Die Umwandlungskurve ist in dem untersuchten Druckbereich sehr angenähert durch eine Gerade wiedergegeben. Die Umwandlungstemperatur sinkt von 226° bei $p =$ 1 kg/qcm auf 220° bei $p = 3000$ kg/qcm. Die mit der Umwandlung verbundene Volumenabnahme beträgt etwa 0.000044 ccm/g. Daraus berechnet sich nach der Clausius-Clapeyronschen Gleichung die Umwandlungswärme zu 0.26 ± 0.07 cal/g, während dieselbe nach der Methode von Tammann zu etwa 0.24 cal gefunden wurde.

Der elektrische Widerstand des Thalliums nimmt infolge der Umwandlung bei 226° diskontinuierlich ab. Die Umwandlung ruft eine Veränderung des Kristallgefüges hervor, indem die durch das Spritzen des Drahtes orientierten Kristallite plötzlich umorientiert werden. Infolgedessen ist der Widerstand des frisch gespritzten „harten" Drahtes um etwa 7.5—8 % größer als der des einmal umgewandelten „weichen" Drahtes.

Die Temperaturkoeffizienten der für die beiden Modifikationen geltenden Widerstandskurven sind nicht dieselben.

Die thermoelektrische Kurve des Kupfer-Thallium-Thermoelementes weist bei 226° einen Knick auf.

Zinn. Es gelang mit Hilfe der von Tammann durch Bestimmung der Ausflußgeschwindigkeit bei $p = 500$ kg/qcm gefundenen Umwandlungstemperatur des Zinns eine Skizze seines Zustands-

diagramms zu entwerfen. Die Umwandlungswärme des tetragonalen Zinns in das rhombische beträgt etwa 0.02 cal/g die damit verbundene Volumzunahme etwa 0.00017 ccm/g.

Die elektrische Widerstandskurve des Zinns und die thermoelektrische Kurve des Zinn-Nickel-Thermoelementes haben bei 160° einen Knick.

Zink. Die von Benedicks und Le Chatelier durch Bestimmung des elektrischen Widerstandes und von Mönkemeyer durch Aufnahme von Abkühlungskurven bei 321° bzw. 340° gefundene Umwandlung des Zinks wurde bei 304° wiedergefunden. Sowohl der Wärmeinhalt als auch die Temperaturkoeffizienten des elektrischen Widerstandes des Zinks ändern sich bei dieser Temperatur diskontinuierlich. Die thermoelektrischen Kurven des Zink-Platin- und Zink-Eisen-Thermoelements weisen bei 300° einen Knick auf.

Dagegen konnte, auch durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit der oberen Elastizitätsgrenze des Zinks, kein Anhaltepunkt für eine Umwandlung bei 170° gefunden werden.

Nickel. Abkühlungskurven des Nickels zeigten eine diskontinuierliche Änderung des Wärmeinhalts bei 352°. Die Umwandlungswärme beträgt etwa 0.013 cal/g. Durch Bestimmung der Temperaturabhängigkeit des elektrischen Widerstandes und der thermoelektrischen Kurve des Nickel-Kupfer-Thermoelementes wurde die Umwandlungstemperatur des Nickels bei etwa 365° bzw. 355° gefunden. Ferner wurde der Nachweis erbracht, daß der Verlust der magnetischen Permeabilität und der Knick in der elektrischen Widerstandskurve des Nickels bei derselben Temperatur eintreten. Ein Unterschied in der Umwandlungstemperatur „harter“ und „weicher“ Drähte konnte nicht gefunden werden. Die Umwandlung des Nickels ruft keine diskontinuierliche Widerstandsabnahme des „harten“, bearbeiteten Drahtes infolge einer mit der Umwandlung verbundenen Umorientierung der Kristallite hervor, weshalb anzunehmen ist, daß mit der Umwandlung des Nickels eine Veränderung des Raumgitters, in dem die Moleküle des Nickels angeordnet sind, nicht verbunden ist. In Übereinstimmung hiermit steht, daß eine Volumenänderung des Nickels bei der Umwandlung nicht beobachtet wird.

Zum Schluß möchte ich meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. G. Tammann, für seinen freundlichen Rat meinen aufrichtigen Dank aussprechen.

Göttingen, Institut für physikalische Chemie, Juli 1913.

Lebenslauf.

Ich, Max Werner, kath. Konfession, wurde am 18. September 1888 als Sohn des Kaufmanns Aug. Werner in Hannover geboren.

Ich besuchte zunächst die Vorschule der Realschule I, dann das Gymnasium Lyzeum II in Hannover. Ostern 1907 bestand ich die Reifeprüfung und bezog die Universität Göttingen, um mich dem Studium der Naturwissenschaften zu widmen. Ostern 1908 ging ich nach Heidelberg, um Ostern 1909 nach Göttingen zurückzukehren.

Während meines Studiums besuchte ich die Vorlesungen und Praktika folgender Herren Professoren und Dozenten:

In Göttingen: Carathéodory, Coehn, Koebe, Kötz, Levin, Prandtl, Riecke, Simon, Tammann, Voigt, Wallach, Wiechert, Winkler und Zsigmondy;

in Heidelberg: Boehm, Bredig, Curtius, Koch, Koehler, Königsberger, Kopff, Lenard, Müller, Thode, Wild und Wolf.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern fühle ich mich zu stetem Danke verpflichtet.